

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXVIII.

**I. Beobachtung der Licht-Polarisations-Büschel  
auf Flächen, welche das Licht in zwei senkrecht  
auf einander stehenden Richtungen polarisiren;  
von W. Haidinger.**

Die Beobachtung von Platten, welche Licht in zwei senkrecht auf einander stehenden Richtungen polarisiren, wenn man sie gegen gewöhnliches Licht hält, giebt nur dann einen Büschel, wenn die eine Richtung kräftiger als die andere wirkt, wenn der eine Strahl weniger absorhirt ist, als der andere, und die ganze Wirkung ist dann übereinstimmend mit der der geradlinigen Polarisation.

Man kann zur Uebersicht die Richtung der Schwingungen des Lichtes in den verschiedenen Arten desselben, so wie man sie allgemein annimmt, in wenigen Zügen graphisch darstellen. Man wähle dazu fünf Strahlencylinder, einen centralen, und vier um diesen regelmässig herumgestellte.

Fig. 12, Taf. I, zeigt die Schwingungen des gewöhnlichen Lichtes. Jeder Cylinder ist gleich dem anderen, wenn sie auch als Summe einen Strahlenkegel bilden und zusammen das Auge treffen. Die einen jeden Cylinder zusammensetzenden Schwingungen geben ein nach allen Seiten zugleich polarisirtes, d. h. das gewöhnliche Licht. Gewöhnliches Licht kommt nicht nur allein, sondern in allen Verhältnissen mit andern Lichtsorten gemischt vor. Nur die Richtung von vier Polarisationsebenen ist gezeichnet. Die Fig. 13 zeigt fünf Cylinder geradlinig und zwar vertical polarisirten Lichts. Die Richtung der Linie ist die der Polarisationsebene. Das horizontal polarisirte Licht ist in Fig. 14 dargestellt. In jedem Punkte ist die Polarisationsebene horizontal. Die Summe von 13 und 14 oder gleichzeitig nach zwei senkrecht auf einanderstehenden Richtungen polarisirtes

Licht ist in Fig. 15 dargestellt. Krystallplatten parallel den Axen, oder wenigstens nicht senkrecht auf dieselben, durch die Natur gegeben, wie die Glimmerblättchen, oder geschliffen, zeigen diese Mischung aus zwei senkrecht gegen einander polarisirten Strahlenbündeln. Die Zurückstrahlung auf inneren Glasflächen über dem Gränzwinkel giebt es ebenfalls wie in Fresnel's Parallelepiped, so wie die Zurückstrahlung von metallischen Oberflächen.

Nach der Vibrationstheorie ist bekanntlich der eine Strahl gegen den andern um ein Viertel einer Wellenlänge verzögert. Bei dem Fresnel'schen Parallelepiped kommt die Hälfte der Verzögerung auf eine jede der beiden inneren Flächen der totalen Reflexion, bei dem Glimmer die Hälfte auf jede der beiden Gränzflächen zwischen den ungleichartigen Mitteln Luft und Glimmer.

Längs einer einzigen rhomboëdrischen oder pyramidalen Axe ist der Centralcylinder verschieden von den ihn symmetrisch umgebenden, wie in Fig. 16, von denen hier übrigens nur acht gezeichnet sind, anstatt der unendlichen Anzahl, welche aus dem Mittelpunkte radial nach allen Richtungen ausgehen, und die tangentialen Ebenendurchschnitte in Kreise vereinigen.

Aber der Glimmer kann die möglichst genaue Gleichheit der beiden Strahlen in Fig. 15 nur bei einer gewissen Dicke zeigen; dicke Blättchen desselben geben die dem geradlinig polarisirten Licht analogen Erscheinungen des Dichroismus, wenn man sie nämlich durch Doppelspath, am besten durch die dichroskopische Lupe untersucht, und die gelben Büschel, welche gegen helles nicht polarisirtes Licht hingesehen, deutlich die Lage senkrecht auf die Ebene der optischen Axen zeigen. Es ist hier immer der zwei-axige, der Fluorkali-Glimmer, zum Beispiel aus Brasilien oder aus Sibirien, gemeint, den man so leicht in der erforderlichen Vollkommenheit haben kann, und dem man auch in der specifischen Nomenclatur der Mineralogie den Namen Glimmer für immer bewahren sollte, den charakteristischen Glimmer des eigentlichen ältesten Granits. Die

Stücke, deren ich mich bediente, waren brasilianische aus dem k. k. Hofmineralien-Kabinet, dem k. k. Montanistischen Museo mitgetheilt.

Man sieht die Büschel leicht auch an anderen Krystallen, vorzüglich an denjenigen, welche einen entschiedenen Flächendichroismus besitzen. Hier reihen sich nämlich die Andalusite, die Turmaline an, auch wenn der eine Strahl noch nicht vollständig absorhirt ist. Sehr oft giebt der Büschel ein Mittel an die Hand, positive Krystalle von negativen zu unterscheiden, wenn nämlich in der That der ordinäre Strahl bei den ersteren, der extraordinäre bei den letzteren der vorwaltende, der weniger absorhirt ist, wie dieß Babinet bei der Mehrzahl der Beobachtungen fand. Allgemein ist das Gesetz jedoch nicht, und es bleibt daher auch durch den Büschel nur die Lage des vorwaltenden und des absorhirten Strahles zu bestimmen übrig.

Es ist mir nie gelungen, durch wasserklaren geschliffenen Bergkrystall je etwas einem Büschel ähnliches bei der Betrachtung des am vollkommensten neutralen grauen Wolkenhimmels oder senkrecht besehenen weissen Papiere zu bemerken. Auch der Amethyst ist der Beobachtung nicht günstig, weil die zwei Strahlen durch die parallelen Flächen des Prismas  $\infty Q$  von  $120^\circ$  untersucht, sehr nahe dieselbe Farbe besitzen; der gewöhnliche ist nur etwas mehr röthlich violett, der ungewöhnliche bläulich violett, selbst in den Stücken, wo die Farbenverschiedenheit so stark ist, daß im gewöhnlichen Licht der Krystall in der Richtung der Axe röthlich, senkrecht auf dieselbe bläulich violett erscheint. Dagegen erscheinen die Büschel mit großer Deutlichkeit in der Richtung der Axe, wenn man durch zwei parallele Prismenflächen eines Krystalles von nelkenbraunem Bergkrystall oder Rauchtöpas hindurchsieht. Der ordinäre Strahl des nelkenbraunen Rauchtöpases ist nämlich der vorwaltende, der kräftigere, und besitzt selbst die schöne nelkenbraune Färbung des Ganzen; der extraordinäre Strahl ist mehr absorhirt, er erscheint in der dichroskopischen Lupe gegen den vorhergehenden contrastirt, von einem

schönen Citronengelb, bedeutend dunkler als der vorige. Dieser Intensitäts-Unterschied wird durch den Büschel angedeutet. Bekanntlich gehört der Quarz zu den positiven Krystallen, oder denen mit attractiver Axe, in welchen der extraordinäre Strahl mehr gegen die Axe zu gebrochen wird, als der ordinäre, wo also der Brechungsexponent für  $O$  (1,5484) kleiner ist als der für  $E$  (1,5582, Malus).

In den berggrünen Beryllkrystallen hat der übrigbleibende Büschel die Lage der Krystallaxe wie beim Quarz, es ist aber auch  $O$  übrig geblieben, oft ganz farblos,  $E$  ist mehr absorbirt, dunkel himmelblau; der gemeinschaftliche Eindruck beider bringt die im Ganzen erscheinende blasse bläuliche Farbe hervor. Diefs würde in Bezug auf die Absorption dem Babinet'schen Gesetz widersprechen, da der Beryll in die negative Klasse gehört. Die gelben oder ölgrünen Berylle haben dagegen wieder ein etwas dunkleres  $O$  als das übrigens gleichgefärbte  $E$ .

Bei dem Schwerspathe finden sich gleichfalls beide Modificationen, wenn man bei verschiedenen Varietäten die Farbe der Fläche der vollkommensten Theilbarkeit untersucht. Man stelle sie vertical, den scharfen Winkel des Prismas der Theilbarkeit zu oberst, so findet man <sup>1)</sup> durch die dichroskopische Lupe

In dem Baryt	das obere Bild	das untere Bild
	$O$	$E$
von Belra	dunkelviolblau	lichtstrohgelb
von Felsőhánya	weingelb	citronengelb

In den ersteren waltet  $E$  vor, der Büschel ist auch horizontal, in den zweiten waltet  $O$  vor, der Büschel ist vertical.

Noch viele Beispiele könnten angeführt werden; für die Ausführung der Theorie sind sie aber überflüssig. Zur Beobachtung der Büschel sind übrigens glatte, oder geschliffene Flächen, oder auch selbst Krystallflächen nicht nothwendig. Selbst Geschiebe von Turmalin oder Andalusit zeigen sie so gut wie mattgeschliffene Flächen.

1) Vergleiche auch Pogg. Ann. 1844, St. 9, und 1845, St. 1: Ueber den Pleochroismus der Krystalle.



Auch durch geneigte Flächen, oder durch Prismen aus Krystallen dieser Art geschnitten, sieht man die Büschel, und zwar, wie dieß in der Natur der Sache gegründet ist, ohne von prismatischen Rändern eingefasst zu seyn, wenn man auch rechts und links davon die farbigen Säume z. B. der Fensterstäbe sieht. Sie erscheinen zwischen dem Materiellen wie etwas gänzlich Körperloses, dem sich die irdische Farbe nicht anhängen vermag. Eine ätherische Erscheinung würde hier kaum mehr als ein poetischer Ausdruck bezeichnet werden können, da sie an die Schwingungen des Licht-Aethers erinnert.

Das durchgehende Licht der hier untersuchten Krystallplatten kann man annehmen als aus einem Antheil Licht wie Fig. 15, gemengt mit einem anderen Antheil wie Fig. 13 oder 14, das heißt aus dipolarisirtem, oder kreuzweise polarisirtem, und aus linear polarisirtem bestehend, durch welche hindurch man gewöhnliches Licht wie Fig. 12 betrachtet.

Man betrachte aber nun geradlinig, und zwar etwa vertical linear polarisirtes Licht, so wie es ein horizontal liegender Spiegel zurück wirft, den man unter dem Polarisationswinkel ansieht. Zur leichteren Uebersicht wird jede der beiden Lichtarten einzeln vorgenommen. Es sei die erste Fläche nach  $AB$ , Fig. 17, polarisirt, die zweite nach  $CD$ . Bekanntlich wird als Grundgesetz die Lichtintensität des nach  $CD$  polarisirt erscheinenden ordinären Strahles durch die Malus'sche Formel  $Fe^2 \cos^2 i$ , die des nach  $GH$  polarisirten extraordinären Strahles durch  $Fe^2 \sin^2 i$  ausgedrückt. Bei geradlinig polarisirtem Lichte ist die Portion  $GH=0$ , daher die Lichtintensität von der parallelen Stellung der zweiten Platte nach  $AB$  abnehmend ein Minimum oder  $=0$  wird, wenn sie nach  $EF$  gelangt oder senkrecht auf der vorigen steht. Während dieses Ueberganges beobachtet man immerwährend den Büschel in der Richtung  $CD$ , fest mit der analysirenden Platte sich drehend.

Kreuzweise polarisirtes Licht giebt ein abweichendes Resultat.  $AB$ , Fig. 18, sei wieder die Richtung der ursprünglichen Polarisationssebene;  $CD$  aber die Richtung des Haupt-

schnittes im Krystallblättchen z. B. von Glimmer, nach dem die ordinäre Brechung geschieht. Der in der Figur an dem Ende *A* angebrachte kleine Büschel zeigt die Richtung der Büschel in der ursprünglich polarisirten Ebene, die gekreuzten Büschel bei *B* und *D* deuten die Lage der optischen Hauptschnitte in den Krystallblättchen an. In der Mitte der Figur, über dem Durchschnitt der beiden Linien *AB* und *CD*, die sich unter einem Winkel  $i$  schneiden, ist die Lage des nach der Drehung des Glimmerblättchens in der Richtung *EF* erscheinenden Büschels gezeichnet. Er entspricht weder der Stellung des ursprünglichen, noch der des Hauptschnittes *CD* des Glimmerblättchens, nach dem die ordinäre Brechung geschieht, noch auch der *GH*, welche senkrecht darauf steht, und der extraordinären Brechung entspricht, sondern erscheint in einer intermediären Richtung zwischen den beiden letzten, jenseits von *AB* um den gleichen Winkel  $i$  abweichend, so daß der Winkel  $EMA = 2CMA$  ist. Ist zum Beispiel  $i = 45^\circ$ , so erscheint der Büschel, durch die Krystallplatte besehen, schon in einer senkrecht auf der ursprünglichen Richtung *AB* stehenden Lage. Hat man die Platte um  $90^\circ$  gedreht, so fällt der Büschel wieder mit dem ursprünglichen zusammen. War die Drehung  $= 180^\circ$ , so hat der Büschel bereits einen ganzen Umkreis zurückgelegt. Er legt zwei Umkreise zurück, während die Drehung nur einen einzigen ausmacht.

In dem früheren Aufsatze über die Polarisationsbüschel in diesen Annalen 1844, St. 9, wurde bereits der Erscheinungen gedacht, welche ein Glimmerblatt hervorbringt, welches man zwischen einen in fester Richtung gesehenen Büschel und das Auge bringt. Stimmt die Lage einer der Elasticitätsaxen mit der Richtung des Büschels in dem ursprünglich polarisirten Lichte überein, so erscheint derselbe auch durch den Glimmer betrachtet in unverrückter Lage. Dieses Verhältniß ist in Fig. 19 zur mehrerern Deutlichkeit perspectivisch dargestellt, obwohl man die Büschel niemals in Perspective sehen kann. Es ist vielmehr eine ideale Darstellung des Durchschnitts der Erscheinung mit der in Perspective dargestellten Tafel.

$A'B'$  ist der Durchschnitt der Tafel, die einen schwarzen Spiegel vorstellt mit der Polarisationssebene.  $AB$  liegt ebenfalls in derselben.  $CD$  ist eine der Elasticitätsachsen des Glimmerblattes.

Dreht man nun  $C$  von  $A$  rechts gegen  $E$  um den Winkel  $i$ , so erscheint der Büschel rechts von der Linie  $CD$  eben so weit entfernt, als  $A$  links zurückgeblieben ist, oder der von dem Büschel durchflogene Winkelraum ist  $= 2i$ . In der zwanzigsten Figur ist die Beobachtung ebenfalls perspectivisch dargestellt, welche der Drehung von  $45^\circ$  entspricht. Der Büschel macht einen Winkel von  $90^\circ$  mit dem auf der ursprünglich polarisirten Fläche.

Die Büschel erscheinen deutlicher und lebhafter gefärbt mit ganz dünnen Glimmerblättchen, etwa solchen, die zwischen gekreuzten Polarisirern unter einem Azimuth von  $45^\circ$  die blassen Farben der ersten Ordnung der Newton'schen Ringe zeigen.

Untersucht man die Lage der Polarisationssebenen in fünf zunächst liegenden Strahlencylindern, ähnlich der Fig. 12 bis 15, so erhält man die Lage von Fig. 21 und 22. In der ersten ist die Ebene des Hauptschnittes  $CD$  rechts, in der zweiten links von der ursprünglichen Lage der Polarisationssebene  $AB$  gedreht. Der Büschel steht in beiden horizontal, aber er wurde der Beobachtung zu Folge in Fig. 21 mit seinem obern Ende nach Rechts, in Fig. 22 aber mit eben diesem oberen Ende nach Links abgelenkt. Beides ist *circular* polarisirtes Licht, aber mit *entgegengesetzter* Drehung. Genau wie durch ein Glimmerblatt fand Hr. Regierungsrath v. Ettingshausen auch durch ein Fresnel'sches Parallelepipèdum den Büschel um den Winkel  $2i$  herumgedreht.

Die Beweglichkeit der Büschel ist etwas sehr Ueberraschendes; es scheint beinahe, als ob sie gar nicht mit dem Körper, den man in der Hand hat, zusammenhängen, während man bei der Beobachtung der Büschel im geradlinig polarisirten Lichte an ihre Unbeweglichkeit gewöhnt war.

Stellt man die kreuzweise polarisirenden Krystallplatten fest, und dreht hinter denselben die geradlinig polari-

sirte Lichtfläche wie in Fig. 23 nach Links, so dreht sich der Büschel mit der gleichen Winkelgeschwindigkeit nach Rechts zu, so daß er in die Lage  $EF$  kommt, und wieder wie oben  $EMA = 2CMA$ , oder  $CMA = CME$  ist. Nimmt man die Bewegungen etwas rasch vor, so erscheint der Büschel bedeutend lebhafter in den Richtungen  $CD$  und  $IK$  als in den dazwischen liegenden. Er scheint beinahe aus einer der Richtungen in die andere sprunghaft überzugehen, und nur mit großer Aufmerksamkeit kann man die gleichmäßige Ablenkung verfolgen, die so leicht zu beobachten ist, wenn man das Glimmerblättchen herumdreht; wenn auch hier bei genauer Beobachtung die Lebhaftigkeit des Bildes gleicherweise nach Quadranten abwechselnd sich darstellt. Doch scheint diese abwechselnde Lebhaftigkeit vorzüglich durch den complementären Reiz auf der Netzhaut bedingt zu werden.

In der Lage des Hauptschnittes  $CD$ , in Fig. 23, erscheint der resultirende Büschel und der ursprüngliche vollkommen symmetrisch, was auf der Seite des Glimmerblattes gegen die Fläche  $AB$  durch die gegenseitige Stellung beider bedingt ist; der Winkel  $i$  folgt auf der andern dem Auge zugewendeten Fläche ebenfalls. Die Schwingungen der Aethertheilchen für den Punkt  $M$  geschehen mit Beziehung auf die Polarisationssebene  $AB$ . Sie können aber einzig und allein, nach dem Malus'schen Intensitätsgesetz, nach den beiden Polarisationssebenen  $EF$  und senkrecht darauf hindurchgehen. Diesseits sind die beiden Wellensysteme wieder vereinigt. Fresnel's schöne Arbeiten haben diesen Gegenstand wohl gänzlich in's Klare gesetzt. Bei einem Winkel  $i = 45^\circ$  zeigt das Licht in so fern Anzeigen einer vollständigen Dipolarisation, als die Zerlegung durch die gleichen Bilder von Kalkspath in allen Azimuthen gleiche Intensitäten giebt. Aber doch erscheint ein wirklicher Büschel, und zwar in einer gegen die ursprüngliche rechtwinklig abweichenden Lage. Die Lage des Büschels, gegenüber der Lage desjenigen auf der ursprünglichen Polarisationssebene, kann wohl als ein Charakter des

circular polarisirten Lichtes gelten. Für die Modification der elliptischen Polarisation gilt dann wohl die von der Senkrechten unter verschiedenen Winkeln nach Rechts oder Links abweichende Lage des Büschels auf kreuzweise polarisirenden Blättchen, im Vergleich mit dem Büschel der ursprünglich linear polarisirten Lichtfläche, welche man durch dieselbe betrachtet.

Von allen den Stellungen, welche der Büschel zeigt, den man auf diese Art, von einer geradlinig polarisirten Lichtfläche ausgehend, durch kreuzweise polarisirende Blättchen betrachtet, kann man sehr getreue Bilder durch eine Vorrichtung wiedergeben, bei welcher der erst durch die Beobachtung hervorgebrachten Erscheinung ein wirklicher Gegenstand substituirt wird. Das Princip der Vorrichtung ist einmalige Spiegelung, welche den Gegenstand in doppelter Winkeldistanz, wenn auch in umgekehrter Lage, zeigt. Man betrachte etwa die Fig. 24, welche, nur die zwei Seiten durch Punkte . und .. bezeichnet, die Büschel vorstellen soll, durch ein gewöhnliches, auf allen Seiten geschliffenes dreiseitiges Prisma, Fig. 25, und zwar in einer Richtung parallel der Fläche  $AB$ .

Ein großer Theil der Fläche rechts von  $D$  bis  $C$  erscheint dunkel, der Theil  $BD$  aber licht. Der Lichtstrahl, der von dem Gegenstande  $E$  kommt, wird bei  $F$  gebrochen, bei  $G$  einmal reflectirt und zwar total, bei  $H$  wieder entgegengesetzt gebrochen. Er gelangt also nach  $I$  zwar weiß in das Auge, aber das Bild des Gegenstandes  $E$  ist, nach den Seiten  $C$  und  $G$ , verkehrt. Das Bild von Fig. 24 wird wie Fig. 26 erscheinen, denn es ist das Spiegelbild davon. Bei dieser Beobachtung ist der ganze Theil des Prismas rechts von  $D$  gegen  $C$  müßig; ein stumpfwinkliges Prisma, wie Fig. 27, wird auf der ganzen Seite  $BC$  klar erscheinen, wenn der Winkel  $ACB$  und der Brechungsexponent  $n$  in dem Verhältniß stehen, daß ein centraler Lichtstrahl  $EI$  durch sämtliche Mitellinien der Flächen geht, so wie sie hier im Querschnitt in den Punkten  $F$ ,  $G$  und  $H$  erscheinen. Für  $FK$  senkrecht auf  $AB$  muß  $AK = KG$  seyn. Es

mufs also  $\tan AFK = \tan(LFK + LFG)$  seyn, wenn  $LF$  senkrecht auf  $AC$  steht.  $LFK$  ist aber  $= FAK$  und  $LFG$  der gebrochene Winkel des einfallenden Strahles  $EF$ . Für  $AFK = b$ ,  $LFK = a$  und  $LFG = c$  ist also:

$$\frac{\sin b}{\cos b} = \frac{\sin(a+c)}{\cos(a+c)},$$

daraus folgt:

$$\cos a = \pm \sqrt{\frac{1+4n^2 \pm \sqrt{(1+8n^2)}}{8n^2}}.$$

Für  $n=1,5$  oder  $\frac{3}{2}$  bei einigem Kronglas ist also  $a=26^\circ 43'$  oder der schon sehr stumpfe Winkel des Prismas  $ACB = 127^\circ 34'$ .

Hr. Professor Steinheil hat die Beobachtung durch zwei Flächen eines rechtwinkligen gleichschenkligen Prismas zugleich mit der directen zur Bestimmung von Sternculminationen angewendet. In der Plöfsl'schen Werkstätte werden Apparate nach demselben Princip für Mittagsbestimmungen gefertigt, die innerhalb 2 Secunden empfindlich sind.

Plöfsl hatte früher für Hrn. Prof. Purkinje zu mikroskopischen Forschungen Prismen gemacht, welche den Querschnitt Fig. 28 hatten. Es waren Abschnitte rechtwinkliger Prismen; zwei anliegende Winkel  $A$  und  $B=45^\circ$ , die anderen  $C$  und  $D=135^\circ$ . Sie dienten vollkommen gut zur Hervorbringung der Erscheinungen. Von dem Gegenstande Fig. 24 erschien bei der ersten Lage Fig. 29 das Spiegelbild parallel gestellt; bei der zweiten um  $45^\circ$  abweichenden Lage Fig. 29<sub>2</sub> eben dasselbe Spiegelbild, aber schon um  $90^\circ$  gedreht; bei der dritten um  $90^\circ$  abweichenden Lage Fig. 29<sub>3</sub> auch das Spiegelbild, aber in der um  $180^\circ$  verschiedenen Stellung. War von dem Gegenstande durch ein erstes Prisma No. 1 bereits ein Spiegelbild gewonnen worden, wurde es fest gehalten und durch ein zweites No. 2 betrachtet, so erschien das wahre Bild des Gegenstandes, durch die doppelte Spiegelung wieder hergestellt, konnte aber dennoch durch die Umdrehung desselben, d. h. durch die Umdrehung von No. 2 zum Rotiren

mit doppelter Winkelgeschwindigkeit nach der Seite der Drehung gebracht werden. Hält man aber das Prisma No. 2 fest und dreht das No. 1 nach Rechts herum um die Sehaxe, so weicht begreiflich das Bild um die doppelte Winkelgeschwindigkeit nach Links zu ab.

Die combinirten beiden Prismen zugleich rechts oder links um die Sehaxe gedreht, lassen das Bild unverrückt in seiner Stellung, weil die zweifache innere Reflexion wieder das ursprüngliche Verhältniß herstellt. Diese Wirkung ist dieselbe wie bei einem Fresnel'schen Parallelepiped, durch welches hindurch man auch die Gegenstände nach der zweimaligen totalen inneren Reflexion unverrückt an ihrer Stelle erblickt. Aber das Licht erleidet bei der totalen Reflexion an der inneren Seite der Glasfläche eben diese Zerlegung in zwei senkrecht auf einander polarisirte Strahlen, und man kann schon mit dem stumpfwinkligen Prisma der Fig. 27, wenn man anstatt eines Gegenstandes, oder der objectiven Büschelfigur in Fig. 24 unmittelbar eine geradlinig polarisirte Lichtfläche betrachtet, auch die gänzlich gleiche Drehung der Polarisationsbüschel mit doppelter Winkelgeschwindigkeit hervorbringen, wie bei dem Fresnel'schen Parallelepiped.

Das Fresnel'sche Parallelepiped dreht die Büschel mit doppelter Winkelgeschwindigkeit, läßt aber die Gegenstände in ihrer Erscheinung unverrückt stehen. Ein Glimmerblatt läßt, wie dieses Parallelepiped, die Gegenstände in ihrer natürlichen Lage wahrnehmen, und dreht die Büschel mit derselben doppelten Winkelgeschwindigkeit. Das dreiseitige Prisma dreht die Büschel mit doppelter Winkelgeschwindigkeit, nimmt aber auch die Bilder der Gegenstände selbst mit derselben doppelten Winkelgeschwindigkeit mit fort.

Aber so deutlich man das letztere beobachten kann, so ist die Wahrnehmung der Büschel durch das dreiseitige, oder durch das oben Fig. 28 abgebildete, für Purkinje gefertigte Prisma sehr schwierig, weil man nur kleine Flächen auf einmal übersieht. Ganz unzweifelhaft sah ich die



Lage der Büschel bei der Betrachtung der zwei contrastirenden, senkrecht auf einander polarisirten Bilder der dichroskopischen Lupe durch Purkinje's Prisma, weil es dabei möglich ist, die Netzhaut durch abwechselnde Betrachtung der zwei Bilder in jeder Lage des Prismas neuerdings zu reizen.

Die Erscheinung der doppelten Winkelabweichung eines Gegenstandes erhält man auch, wenn in der Fig. 18 die Linien  $CD$  und  $GH$  zwei gekreuzte Spiegel vorstellen, oder ihre Hälften  $GM$  und  $CM$ , wenn man sich mit dem oberen linken Quadranten begnügt. In dem Spiegel  $CM$  erscheint  $AM$  in der Lage  $EM$ . In dem Spiegel  $GM$  dasselbe  $AM$  in der Lage  $FM$ , mit  $ME$  eine gerade Linie hervorbringend, weil  $GMA + AMC = 90^\circ$ , und also  $2GMA + 2AMC = 180^\circ$  ist. Dieselbe Wirkung haben natürlich alle Quadranten.

Unendlich dünne zu beiden Seiten vollkommene Spiegel würden einen wie  $AB$  liegenden Büschel genau in die Lage  $EF$  bringen, aber jedes Ende des zweiten aus beiden Enden von  $AB$  bestehend.

Ein Unterschied wird jedoch stattfinden, dafs nämlich, wenn  $CD$  der Hauptschnitt ist, das Bild von  $A$  auf  $F$ , gegen das Bild von  $B$  auf  $F$  vorausseilen, das Bild von  $A$  auf  $E$  gegen das Bild von  $B$  auf  $E$  in den Schwingungen zurückbleiben wird, wodurch sich der Charakter der circularen Polarisation auch in dem, auf den ursprünglichen senkrecht stehenden Büschel herausstellt. Es giebt ja keine Schwingungen nach  $EF$ , sondern sie finden alle parallel der Linien  $CD$  und  $GH$  statt in den zwei vereinigten Wellensystemen, die für die circular Polarisation um ein Viertel einer Undulation verschieden sind. Die Theilchen des Lichtäthers können nur in der Richtung der Ebene schwingen, in der sie an einander gereiht sind. Die Krystallisation, die Anordnung der Materie und des Aethers in Ebenen senkrecht auf den Elasticitätsaxen der Krystalle, findet hier in der Erscheinung der Büschel wenigstens ein Bild in Verhältnissen bekannter greifbarer Gegenstände, mit dem

sie bis in die kleinsten Details verglichen zu werden verdienen.

Man kann durch ein sehr leichtes unmittelbares Verfahren zweierlei senkrecht auf einander stehende Lichtwellensysteme mischen, indem man sich einer Vorrichtung wie Fig. 30 bedient. Der Lichtstrahl  $GH$  fällt unter dem Polarisationswinkel bei  $H$  auf einen schwarzen Spiegel, und wird durch Reflexion polarisirt von  $I$  in das Auge  $K$  geworfen. Der Lichtstrahl  $QR$  geht durch die durchsichtige Platte  $EL$  und vereinigt sich mit  $IK$ , ist aber durch Transmission, also senkrecht auf dem vorhergehenden polarisirt. Man kann das Licht  $G$  durch eine farbige Glasplatte  $NM$ , das Licht  $Q$  durch eine andere farbige Glasplatte  $OP$ , oder auch nur einen dieser Strahlenbündel beliebig färben, und erhält  $IK$  von der aus beiden Farben gemischten Schattirung. Man sondert sie leicht und vollkommen wieder von einander, wenn man sie durch den Doppelspath untersucht, z. B. durch die dichroskopische Lupe, mit der man in der Richtung  $KI$  hinsieht. Da man vielerlei Farben in den Gläsern mit einander verwechseln kann, so etwa die Complementarfarben, oder andere reiche Farbentinten, so giebt diese Vorrichtung Veranlassung zu mancherlei recht hübschen Farbencontrasten, die aufgesucht zu werden verdienen. Man bildet in dieser Hinsicht künstliche Dichroite. Es ist dabei vortheilhaft, immer den Strahl  $GH$  heller zu halten als den Strahl  $QR$ , der immer noch viel ordinäres, nicht polarisirtes Licht mit sich führt, oder auch den letzteren durch mattgeschliffene Glasplatten zu dämpfen.

Es war mir nicht möglich, durch das Herumdrehen dieses Apparates, den Büschel einer breiten Fläche geradlinig polarisirten Lichtes zum Drehen mit doppelter Winkelgeschwindigkeit zu bringen. Selbst das Drehen der durch den Apparat betrachteten dichroskopischen Lupe gab keine Spur von Einwirkung. Die Flächen  $MI$  und  $EL$  schienen jede einzeln analysirend zu wirken.

Hält man zwei parallel hintereinander in der Lage wie  $CD$  Fig. 19 folgende Glimmerblättchen vor eine Fläche ge-

radlinig polarisirten Lichts wie  $A'B'$ , so erscheint der Büschel anfänglich ebenfalls vertical. Hält man das der Fläche  $A'B'$  nähere Blättchen No. 1 fest und dreht das entferntere, oder näher dem Auge liegende No. 2 oben rechts, unten links, so folgt der Büschel der Richtung der Bewegung nach rechts, als ob nur ein Glimmerblättchen vorhanden wäre. Hält man aber No. 2 fest und dreht No. 1 rechts, so weicht der Büschel mit doppelter Winkelgeschwindigkeit links ab. So überraschend die Erscheinung ist, so ist sie doch von demselben Gesetz abhängig, wie die erste dem Anscheine nach einfachere.

Es sei  $AB$ , Fig. 31, der Hauptschnitt des unbeweglichen Glimmerblättchens No. 2  $P$ ,  $A'B'$  die Polarisationsebene der Lichtfläche  $N$ . Das Glimmerblättchen No. 1 oder  $O$  wird oben rechts gedreht unter dem Winkel  $i = A'MC$ , so daß sein Hauptschnitt die Lage  $CD$  erhält. Der Büschel wird die doppelte Winkeldistanz  $2i$  zurücklegen, oder in der Richtung  $EF$  erscheinen. Dieser Büschel nun wird durch das Blättchen No. 2 oder  $P$  betrachtet, und da der Hauptschnitt von  $P$  die Lage  $AB$  besitzt, so muß der Büschel um den Winkel  $2EMA$  oder  $EMG$  jenseits  $AB$  erscheinen. Der Bogen  $GMA$  ist aber  $= 2A'MC$ , oder der doppelten Winkeldistanz, aber entgegengesetzt links genommen.

Die Erscheinung hat ihr genaues Analogon in dem oben beschriebenen Versuch mit den zwei Prismen Purkinje's, von welchen das dem Gegenstande nähere No. 1 gedreht wird.

Man sieht leicht, daß die Form- und Größenverhältnisse der Fig. 30 nur der Deutlichkeit der Darstellung wegen angenommen wurde. Um die Beobachtungen in der Wirklichkeit zu machen, ist es vorthailhaft Glimmerblättchen anzuwenden, die doch einige, etwa 3 bis 6 Zoll breit und hoch sind, und auf welchen man die Lage der zwei senkrecht auf einander stehenden Hauptschnitte verzeichnet hat. Man kann sich der Erscheinung der Büschel selbst sehr leicht bedienen.

Um die Drehung der Büschel wahrzunehmen, ist es nicht etwa nothwendig ein klares Krystallblättchen, oder eine geschliffene Platte zu haben. Jeder Quarzkrystall, sey er noch so gestreift oder dick, jede Theilungsgestalt von Doppelspath kann man zur Beobachtung anwenden, selbst wenn die Flächen matt geschliffen sind, oder wenn man etwa nur Geschiebe von Quarz oder Topas versucht. Das einzige, was zur Hervorbringung des Phänomens erforderlich bleibt, ist ein hinlänglicher Grad von Klarheit und regelmäßige Krystallisation im Inneren.

## II. *Ueber eine eigenthümliche Art der Isomorphie, welche eine ausgedehnte Rolle im Mineralreiche spielt; von Th. Scheerer in Christiania.*

Die erste Veranlassung zur Auffindung dieser Art der Isomorphie, von deren Eigenthümlichkeit und ausgedehntem Auftreten im Mineralreiche in diesem Aufsätze die Rede seyn wird, ist mir durch die Untersuchung zweier Mineralien gegeben worden. Das eine dieser Mineralien ist ein zuvor bekanntes, nämlich der *Cordierit*, das andere dagegen bildet eine neue Mineralspecies, welcher ich den Namen *Aspasiolith* beigelegt habe. Zuerst werde ich meine Beobachtungen über diese beiden Mineralien mittheilen, und dann das darauf Basirte folgen lassen.

1) *Cordierit*. Der von mir untersuchte Cordierit findet sich in der Nähe der Küstenstadt Kragerø im südlichen Norwegen, etwa 5 geographische Meilen in nordöstlicher Richtung von der in demselben Küstenstriche belegenen Stadt Tvedestrand, dem bekannten Fundorte des schönen blauen Cordierit, rothen Granat und krystallisirten Titaneisens. Der Cordierit von Kragerø ist durch keine so intensiv blaue Farbe ausgezeichnet, wie der von Tvedestrand; er wird meistens nur licht amethystfarbig oder völlig

farblos angetroffen, wodurch er viel Aehnlichkeit mit dem gemeinen Fettquarz erlangt.

Eine genaue Analyse des Cordierit ist, wegen des beträchtlichen Thonerde- und Talkerde-Gehaltes dieses Minerals, keine leichte Aufgabe. Die Trennung beider Erden durch kaustisches Kali oder (beim Vorhandenseyn einer bedeutenden Menge aufgelöster Ammoniaksalze) durch kaustisches Ammoniak, läßt sich bekanntlich nur in dem Falle anwenden, wenn eine der beiden Erden in verhältnißmäßig geringer Menge vorhanden ist. Ich bediente mich deshalb einer andern Methode, welcher Heinrich Rose, in seinem Handbuche der analytischen Chemie, für solche Fälle den Vorzug giebt, in denen größere Mengen beider Erden von einander getrennt werden sollen. Von der hierzu erforderlichen Auflösung des doppelt kohlensauren Natron brachte ich eine beträchtliche Quantität in eine geräumige Kolbenflasche, und fügte die saure Solution, welche die Thonerde und Talkerde (nebst der kleinen Quantität Eisenoxyd) des Cordierit enthielt, und deren Volum wenigstens 50 mal kleiner war, als das der Solution des doppelt kohlensauren Natron, tropfenweise hinzu, indem ich, nach jedem hinzugefügten Tropfen, die Flüssigkeit in der Flasche schwach umschüttelte. Auf diese Weise schien mir die Trennung noch besser gelingen zu müssen, als wenn, umgekehrt, das doppelt kohlensaure Natron in die Auflösung der Erden gegossen worden wäre. Inzwischen fand ich, dafs auch die auf solche Weise gefällte Thonerde nicht frei von Talkerde war. Sie wurde deshalb, nach vorhergegangener Filtration und Auflösung in Salzsäure, nochmals derselben Behandlung unterworfen. Aber auch die hierbei abgeschiedene Thonerde war nicht ganz talkerdefrei, wie sich später bei ihrer Behandlung mit kaustischem Kali zeigte, wobei ein hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehender Rückstand ungelöst blieb, von welchem noch geringe Mengen Thonerde und Talkerde getrennt wurden. Die Hauptmenge der Talkerde, welche sich in der Solution des doppelt kohlensauren Natron gelöst befand, wurde, unter Anwendung  
der

der dabei nothwendigen Vorsichtsmafsregeln, durch Kochen u. s. w. abgeschieden, nachdem zuvor die kleine Quantität Eisenoxyd, welche sich in dem grofsen Ueberschusse der alkalischen Flüssigkeit zugleich mit der Talkerde gelöst hatte, durch einige Tropfen Ammonium-Sulfhydrat weggeschafft worden war. Auch diefs Schwefeleisen enthielt eine kleine Menge Talkerde.

Zwei Analysen des Cordierit von Krageröe, bei denen die Trennung der Thonerde von der Talkerde auf die angegebene Weise bewerkstelligt wurde, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	Im Mittel.
Kieselerde	50,44	50,44	50,44
Thonerde	33,22	32,68	32,95
Talkerde	12,43	13,08	12,76
Kalkerde	1,08	1,17	1,12
Eisenoxydul	0,79	1,12	0,96
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur
Wasser	1,17	0,87	1,02
	<u>99,13</u>	<u>99,36</u>	<u>99,25.</u>

Die Menge der Kieselerde konnte nur bei der einen dieser Analysen bestimmt werden, da das Mineral bei der andern nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron <sup>1)</sup>, sondern durch Flusssäure aufgeschlossen wurde. Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Kieselerde zu dem der Thonerde und zu dem der 1 und 1 atomigen Basen ergibt sich hiernach wie:

$$\text{Si} \quad \text{Al} \quad \text{R} \\ 26,20 : 15,26 : 5,48$$

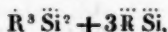
wenn man nämlich annimmt, dafs die geringe Menge Eisen als *Oxydul* im Mineral vorhanden sey. Diefs dürfte aber schwerlich der Fall seyn, da der analysirte Cordierit fast

- 1) Die Schmelzung geschah mittelst des Plattner'schen Apparats. Die Masse war nicht gelassen, wurde aber *vollkommen* durch Salzsäure zersetzt. Ich habe mich durch mehrfache Versuche davon überzeugt, dafs dieser Apparat ein grofses Gewinn für den mineralogischen Chemiker ist, welcher durch denselben viel Zeit und Mühe sparen kann.

völlig farblos war und auch nicht den geringsten Stich ins Grünliche zeigte, während es bekannt ist, daß verhältnißmäfsig sehr kleine Quantitäten Eisenoxydul hinreichend sind, um einem (nicht pulverförmigen) Silicate eine deutlich grüne Farbe zu ertheilen, sobald dieß natürlich nicht durch andere färbende Substanzen verhindert wird. Nimmt man daher, gewifs mit mehr Recht, das Eisen im Zustande des Oxyds an, so wird das Sauerstoffverhältnifs:

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} \\ 26,20 & : 15,64 & : 5,26. \end{array}$$

Dieß entspricht sehr nahe der Formel:



nach welcher das Sauerstoffverhältnifs seyn sollte:

$$26,20 : 15,72 : 5,24.$$

Die angeführte Formel ist aber die des sogenannten harten Fahlunit, während die des Cordierit, nach Berzelius, bisher zu



angenommen wurde. Das Sauerstoffverhältnifs zufolge dieser letzten Formel ist gleich:

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{Al} & \text{R} \\ 26,20 & : 14,97 & : 5,62, \end{array}$$

nähert sich also dem zuerst angeführten, welches sich ergab, als das Eisen im Cordierit von Krageröe als Oxydul berechnet wurde. Da mir jedoch zu dieser Annahme kein hinreichender Grund vorhanden scheint, so gebe ich der einfacheren Formel  $\text{R}^3 \text{Si}^2 + 3 \text{R Si}$  den Vorzug.

Hiernach kommt es darauf an zu untersuchen, ob nicht durch dieselbe einfachere Formel auch die Zusammensetzung der Cordierite anderer Fundorte ausgedrückt werden könne. Es ist aber das Sauerstoffverhältnifs:

- |  |                      |
|--|----------------------|
| 1) im Cord. v. Bodenmais, n. Stromeyer | 25,12 : 14,81 : 5,90 |
| 2) im Cord. v. Simiutak, n. Demselben  | 25,51 : 15,47 : 5,43 |
| 3) im Cord. v. Orjjerfvi, n. Demselben | 25,22 : 14,82 : 5,83 |

---

1) eigentlich  $\text{Fe}^3 \text{Si}^2 + 2 \text{Al Si} + 2 [\text{Mg}^3 \text{Si}^2 + 3 \text{Al Si}]$ .



- 4) in demselben Cord., n. v. Bonsdorff 25,95 : 15,36 : 5,18  
 5) in demselben Cord., n. Thomson 25,21 : 14,71 : 6,23  
 6) im Cord. v. Connecticut, n. Demselben 25,78 : 13,41 : 6,39  
 und im Mittel aus diesen 6 Analysen:

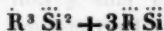
$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{Al} & \text{R} \\ 25,47 & : & 14,76 : 5,83 \end{array}$$

während es, nach der Formel  $\text{R}^3 \text{Si}^2 + 3\text{AlSi}$ , seyn sollte:  
 25,47 : 15,27 : 5,09.

Nimmt man jedoch an, dafs auch in diesen Cordieriten ein kleiner Theil Eisen als Oxydul vorhanden sey, so kann dieses Durchschnitts-Verhältniss zu

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} \\ 25,47 & : & 15,27 : 5,37 \end{array}$$

umgeformt werden, welches alsdann so nahe der Formel



entspricht, dafs diese einfachere Formel mir hiernach zu verdienen scheint für alle Cordierite angenommen zu werden. Inzwischen kommt es auf diese Annahme, in Bezug auf die späterhin aus der Zusammensetzung des Cordierit zu ziehenden Schlüsse, wie wir sehen werden, durchaus nicht an, sondern es kann hierbei eben so gut die andere Formel für die richtige angesehen werden. Es erschien mir jedoch, wegen der sich ergebenden Uebereinstimmung der Formel des Cordierit mit der des ihm sehr nahe stehenden harten Fahlunit, nicht ganz ohne Interesse diese beiläufige Betrachtung anzustellen. —

2) *Aspasiolith*. In den meisten seiner mineralogischen Kennzeichen, besonders in Farbe, Glanz, Pellucidität und Härte, hat diefs an derselben Fundstätte wie der eben gedachte Cordierit vorkommende Mineral <sup>1)</sup> grofse Ähnlichkeit mit Serpentin. Am häufigsten ist es von grüner Farbe in verschiedenen, meist lichten Nüancen, wie Lauchgrün, Spargelgrün, Oelgrün u. s. w. Mitunter kommen auch Par-

1) Beide Mineralien wurden mir durch die HH. Dahl und Weibye aus Krageröe (Bergstudirende an hiesiger Universität) zugestellt, deren Güte ich bereits mehrere interessante Mineralien verdanke.

ten desselben von brauner oder rothbrauner Farbe vor, was aber nur von interponirtem Eisenoxyd herzuführen scheint. Das spec. Gewicht des Aspasiolith ist etwas größer als das Serpentin, nämlich = 2,764 (nach dem Trocknen im Wasserbade und Auskochen unter Wasser). Ganz reine Stücke desselben sind nur wenig härter als Kalkspath. In den verschiedenen Handstücken, welche ich von diesem Minerale besitze, ist dasselbe mit Cordierit, Quarz, Feldspath und Glimmer (zuweilen auch mit Titaneisen) verwachsen, welches Mineralgemenge in dem durch verschiedene talkerdehaltige Mineralien ausgezeichneten Urgneuse von Krageröe auftritt. Nur selten, so weit meine jetzige Erfahrung reicht, kommt es krystallisirt vor. Ich besitze zwei Bruchstücke von deutlichen größern Krystallen desselben, von denen der eine  $\frac{3}{4}$  Zoll im Durchmesser hat, und der andere, dessen Durchmesser, wegen des fehlenden Stückes, sich nicht genau bestimmen läßt, jedenfalls noch größer gewesen ist. Von der Form dieser Krystalle und einem besonderen Umstande bei denselben wird im Folgenden die Rede seyn.

Vor dem Löthrothe zeigt der Aspasiolith kein charakteristisches Verhalten. Er ist unschmelzbar, giebt im Kolben Wasser und reagirt, mit Phosphorsalz und Borax behandelt, auf Kieselerde und Eisen. Durch eine vorläufige qualitative Untersuchung wurden in demselben hauptsächlich Kieselerde, Thonerde, Talkerde, Eisenoxydul und Wasser gefunden. Zwei Analysen, bei denen ich die Trennung der Talkerde von der Thonerde auf die vorgedachte Weise bewerkstelligte und das sehr fein gepulverte Mineral vermittelst kochender Salzsäure aufschloß, ergaben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Im Mittel.
Kieselerde	50,29	50,51	50,40
Thonerde	32,40	32,35	32,38
Talkerde	8,04	7,97	8,01
Kalkerde	Spur	Spur	Spur
Eisenoxydul	2,30	2,39	2,34
Manganoxydul	Spur	Spur	Spur
Wasser	6,58	6,88	6,73
	99,61	100,10	99,86

Das dem Mittel dieser beiden Analysen entsprechende Sauerstoffverhältnifs ist gleich:

$$\begin{array}{cccc} \text{Si} & \text{Al} & \text{R} & \text{H} \\ 26,18 & : & 15,12 & : 3,63 : 5,98. \end{array}$$

Versucht man es hiernach eine Formel für den Aspasiolith ausfindig zu machen, so gelingt dieß, auf dem gewöhnlichen Wege, durchaus nicht. Man erhält hierbei, selbst wenn man sich kleine Abweichungen von diesen Proportionen gestattet, ganz unwahrscheinliche Ausdrücke, ohne alle Harmonie mit der Formel des Cordierit, obwohl doch, wie gleich gezeigt werden soll, beide Mineralien durch die Verhältnisse ihres Zusammenvorkommens in sehr inniger Beziehung zu einander stehen. Ganz anders gestaltet sich aber dieses Resultat bei folgender Betrachtung.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Aspasiolith mit der des Cordierit von Krageröe, so findet man, daß Kieselerde und Thonerde in beiden Mineralien sehr nahe in demselben Verhältnisse stehen, und daß es hauptsächlich nur die in Folge des bedeutenden Wassergehaltes verringerte Talkerdemenge ist, wodurch sich die Mischung des ersteren von der des anderen unterscheidet. Dieses Verhältnifs, welches schon an und für sich etwas Auffallendes hat, erhält dadurch eine große Bedeutung, daß beide Mineralien ganz dieselben Krystallformen besitzen, nämlich rhombische Säulen von  $120^\circ$  mit Combinationen von  $0P$ ,  $\infty \bar{P} \infty$  und  $\infty \check{P} \infty$ , also die gewöhnliche Krystallform des Cordierit. Eine noch innigere Verwandtschaft beider Mineralspecies wird aber noch dadurch angedeutet, daß sich nicht sowohl, an ein und demselben Handstücke, die vollkommensten Uebergänge aus dem einen Minerale in das andere finden, sondern vor Allem dadurch, daß jene Krystalle theilweise aus Aspasiolith und theilweise aus Cordierit bestehen. Besonders der Kern derselben wird von letzterem Minerale gebildet, und dieser verläuft sich, wie man sich nicht bloß durch die verschiedene Farbe beider Mineralien, sondern auch durch die so sehr verschie-

denen Härtegrade derselben (fast wie Quarz und Kalkspath) überzeugen kann. Dafs hier auch nicht im Entferntesten an eine Verwitterung oder dergleichen zu denken seyn könne, dafür spricht das völlig frische, keine Spuren der Zersetzung an sich tragende und fest verwachsene Mineralgemenge, in welchem Cordierit und Aspasolith als Gemengtheile auftreten. Keines der hier vorkommenden Mineralien (auch nicht der Glimmer und der Feldspath) hat das Mindeste von seinem Glanze und seinem frischen Bruche eingebüfst. Es mufs sich also unter diesen Umständen der Gedanke aufdrängen: dafs beide Mineralien, Cordierit und Aspasolith, *isomorph* seyen, und dafs diese Isomorphie darin ihren Grund habe, *dafs eine gewisse Menge Wasser eine gewisse Menge Talkerde zu ersetzen vermag*. Durch Rechnung ergiebt sich, dafs solchenfalls *drei* Atome Wasser *ein* Atom Talkerde ersetzen würden. Nehmen wir diess nämlich an und substituiren das im Aspasolith enthaltene Wasser nach diesem Verhältnisse durch Talkerde <sup>1)</sup>, so erhalten wir für dieses Mineral ein Sauerstoffverhältnifs von:

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{Al} & \text{R} \\ 26,18 & : 15,12 & : 5,63 \end{array}$$

während diess Verhältnifs beim Cordierit von Krageröe gefunden wurde:

$$26,20 : 15,26 : 5,48.$$

- 1) Nach dem *Verhältnisse* nämlich von 3 At. H zu 1 At. Mg, also von  $3 \times 112,48 = 337,44$  zu 258,35; für jeden *Gewichtstheil Wasser* daher  $\frac{258,35}{337,44} = 0,766$  *Gewichtstheile Talkerde*. Für die nach meiner Analyse im Aspasolith enthaltenen 6,73 Procent Wasser sind folglich  $6,73 \times 0,766 = 5,15$  Procent Talkerde zu substituiren. — Bei der Berechnung des Sauerstoffverhältnisses hat man, wie sich aus dem Gesagten unmittelbar ergiebt, nicht nöthig erst eine solche Substitution vorzunehmen, und dann den Sauerstoff der hierdurch vergrößerten Talkerdmenge zu berechnen; sondern man braucht nur den Sauerstoffgehalt des Wassers durch 3 zu dividiren und den erhaltenen Quotienten zum Sauerstoff der Talkerde zu addiren, wodurch also im vorliegenden Falle der gesammte Sauerstoffgehalt von  $\text{R} = 3,63 + \frac{1}{3} \times 5,98 = 5,63$  wird, wie sich derselbe oben angeführt findet. —

Beide Sauerstoffverhältnisse werden einander also durch jene Substitution so gut wie vollkommen gleich. Will man auch beim Aspasiolith annehmen, daß ein kleiner Theil (etwa die Hälfte des darin vorhandenen) Eisen als Oxyd vorkomme, so wird dadurch das Sauerstoffverhältniß seiner Bestandtheile nur wenig verändert, nämlich gleich:

$$\begin{array}{ccc} \text{Si} & \text{R} & \text{R} \\ 26,18 & : 15,52 & : 5,37 \end{array}$$

und rückt dadurch demjenigen Sauerstoffverhältnisse nahe, welches sich ergibt, wenn man den geringen Eisengehalt des Cordierit von Krageröe als Oxyd berechnet, für welchen Fall dasselbe früher schon zu

$$26,20 : 15,64 : 5,26$$

angeführt wurde. Welcher Ansicht man also in dieser Beziehung auch zugethan sey, so ergibt es sich in jedem Falle: *daß die gleichen Krystallformen des Cordierit und Aspasiolith durch die Annahme erklärt werden können, daß 3 Atome Wasser 1 Atom Talkerde isomorph zu ersetzen vermögen.* Ein solches durch einstweiligen Mangel aller Analogie sehr auffallendes Resultat konnte natürlicherweise, trotz der dafür sprechenden Thatsachen, nicht sogleich als ein vollkommen feststehendes angenommen werden, und ich machte mich daher an die Arbeit, die Richtigkeit desselben möglicherweise auch von anderen Seiten her einer Prüfung zu unterwerfen. Es liefs sich erwarten, daß sich diese eigenthümliche Art der Isomorphie nicht ausschliesslich durch ein alleinstehendes Factum manifestiren könne, sondern daß dieselbe, wenigstens im Mineralreiche, eine mehr oder weniger ausgedehnte Rolle spielen müsse, und daß sich daher auch aus der Zusammensetzung anderer wasserhaltiger Mineralien Belege für die Richtigkeit meiner Ansicht auffinden lassen würden. Am nächsten schien es mir zu liegen, eins der am häufigsten vorkommenden wasserhaltigen Talkerde-Silicate, den Serpentin, einer näheren Betrachtung in dieser Hinsicht zu unterwerfen.

3) *Serpentin.* Die Analysen von Serpentinien verschiedener Fundorte haben, wie aus der folgenden Zusammen-

stellung zu ersehen ist, Resultate geliefert, die nicht wenig von einander abweichen.

Serpentin von:	Si	Mg	Ca	Fe	Mn	H	Andere Stoffe:
1) Snarum, nach Hartwall	42,97	41,66	—	2,23	—	12,27	0,87 $\ddot{\text{Al}}$
2) Sala, nach Lychnell	42,16	42,26	—	1,98	—	12,33	1,03 Bitumen und $\ddot{\text{C}}$
3) Gullsjö, nach Mosander	42,34	44,20	—	—	—	12,38	0,89 $\ddot{\text{C}}$
4) Snarum, n. meiner Analyse <sup>1)</sup>	40,71	41,48	—	2,43	—	12,61	2,39 $\ddot{\text{Al}}$
5) New-York, nach Beck	41,00	41,26	2,39	1,85	—	13,50	—
6) Fahlun, nach Jordan	40,32	41,76	—	3,33	—	13,54	—
7) Hoboken, nach Lychnell	41,67	41,25	—	1,48	—	13,80	1,37 Bitumen und $\ddot{\text{C}}$
8) Fahlun, nach Marchand	40,52	42,05	—	3,01	—	13,85	0,21 $\ddot{\text{Al}}$
9) Phillipstad, nach Stromeyer	41,66	37,16	—	4,05	2,02	14,72	—
10) ? nach John	42,50	38,63	0,25	1,35	0,56	15,20	1,00 $\ddot{\text{Al}}$
11) Massachusetts, nach Shepard	40,08	41,40	—	2,70	—	15,67	—
12) Bare Hills nach Vanuxem	42,69	40,00	—	1,16	—	16,11	0,87 $\ddot{\text{C}}$
13) New-York, nach Beck	40,50	38,00	—	—	—	21,00	—

Am auffallendsten ist die Abweichung dieser verschiedenen Resultate von einander in Betreff des Wassergehaltes, welcher zwischen den Gränzen 12,27 und 21,00 schwankt. Berechnet man die Sauerstoffverhältnisse sämtlicher Ser-

1) Auf die Trennung der Thonerde von der Talkerde wurde auch bei dieser Analyse eine besondere Sorgfalt verwendet.

pentine und setzt dabei 3 Atome Wasser = 1 Atom Talkerde, während man zugleich die kleinen Mengen Thonerde, welche in einigen dieser Serpentine gefunden wurden, als  $\text{AlSi}$  in Abzug bringt, so ergeben sich folgende Proportionen:

	$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{R}}$
1)	21,91	: 20,27
2)	21,90	: 20,46
3)	21,99	: 20,78
4)	20,03	: 20,34
5)	21,30	: 21,09
6)	20,93	: 20,95
7)	21,65	: 20,39
8)	21,07	: 20,95
9)	21,64	: 20,12
10)	21,61	: 19,96
11)	20,82	: 21,28
12)	22,18	: 20,52
13)	21,04	: 20,93

und als Mittel aus diesen 13 Verhältnissen:

$$21,39 : 20,62,$$

welches gleich ist:

$$100 : 96,4.$$

Hieraus geht also hervor: 1) daß sämtliche betreffende Serpentine, *trotz ihres sehr verschiedenen Wassergehaltes*, nahe ein und dasselbe Sauerstoffverhältniß von  $\ddot{\text{Si}}$  zu  $\ddot{\text{R}}$  geben, sobald man das in denselben enthaltene Wasser, nach dem Verhältnisse von  $3\text{H} : 1\text{Mg}$ , durch Talkerde substituirt, und 2) daß dieses Sauerstoffverhältniß, im Mittel aus 13 Analysen, wie  $100 : 96,4$  ist, also, mit Uebersetzung der sehr geringen Differenz,  $= 1 : 1$  gesetzt werden kann. Diese Differenz von 3,6 Procent wird leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, wie schwer es hält, ganz reinen, von jeder mechanischen Beimengung freien Serpentin zu erhalten, und wie leicht dieses Mineral durch zu scharfes Trocknen oder durch Verwittern (wodurch es



zugleich etwas kohlensäurehaltig wird) einen kleinen Theil seines Wassergehaltes einbüßt.

Aus dem Sauerstoffverhältnisse von  $\ddot{S} : \ddot{R} = 1 : 1$  folgt für alle Serpentine die einfache Formel:



wobei die Einklammerung des  $\ddot{R}$  andeuten soll, daß in diesem Gliede ein größerer oder geringerer Theil der Talkerde und der damit isomorphen Basen (Fe, Mn u. s. w.) durch eine entsprechende Menge Wasser in dem angegebenen Verhältnisse ersetzt ist. *Diese Formel ist aber gleich der des Olivin* [ $\ddot{R}^3 \ddot{Si}$ ], nur mit dem Unterschiede, daß in letzterem *keine Talkerde* durch Wasser ersetzt ist. *Der Serpentin ist also als ein wasserhaltiger Olivin zu betrachten*, d. h. als ein Olivin, in welchem das Wasser, als isomorpher Bestandtheil, eine größere oder geringere Menge der 1 und 1 atomigen Basen ersetzt, woraus sich die bekannte Thatsache erklärt, *daß der krystallisirte Serpentin (von Snarum) dieselbe Krystallform besitzt wie der Olivin. Wie sich der Aspasiolith zum Cordierit verhält, so verhält sich der Serpentin zum Olivin.* —

Die ausgezeichneten Serpentin-krystalle von Snarum (von denen einige, bei verhältnißmäßiger Breite und Dicke, eine Länge von 4 Zoll und darüber erreichen) sind von einigen Mineralogen für Afterskrystalle nach Olivin in Anspruch genommen worden. Wer die Fundstätte derselben durch Autopsie kennt, wird einer solchen Ansicht sicherlich widersprechen müssen <sup>1)</sup>. In der Olivin-Form dieser Krystalle liegt natürlich kein Beweis für eine solche Umwandlung, sondern nur allenfalls eine Aufforderung nach einem solchen Beweise zu suchen. Dieser Beweis ist aber bis jetzt noch nicht gefunden, und wird auch, wie ich mich durch genaue Besichtigung der betreffenden Fundstätte überzeugt habe, schwerlich je gefunden werden. Nirgends läßt

1) Dies hat Tamnau, welcher diese Fundstätte vor mehreren Jahren besuchte, bereits gethan. S. d. Ann. Bd. 42, S. 462. Ingleichen Böbert, im 1. Hefte der *Gåa norvegica*, S. 135.

sich bei dem Serpentin von Snarum eine solche Verwitterung oder anderweitige Zersetzung des Gesteins beobachten, wie sie alle (hier in Betracht kommenden) Pseudomorphosen zu begleiten pflegt. Die völlig frischen, durch Eisenoxydul-Silicat grün gefärbten Serpentinkrystalle sind entweder in eben so frischem, mit glänzenden Spaltungsflächen versehenen Magnesit <sup>1)</sup> oder in durchaus unzersetztem Titaneisen eingewachsen. Mitunter werden, beim Zerschlagen des letzteren, Serpentin-Partien *als Einschlüsse in demselben* angetroffen. Man gewahrt hier nirgends Klüfte, Spalten oder Drusenräume, welche an Infiltration, Gangbildung u. s. w. erinnern könnten, sondern Serpentin, Magnesit, Titaneisen, Glimmer und einige andere hier auftretenden Mineralien sind fest und innig mit einander verwachsen und bilden eine bandförmige Zone im Urgneuse, wie dies von Böbert in seinem Aufsätze »Ueber Serpentinegebilde im Urgebirge auf Modum« <sup>2)</sup> nachgewiesen worden ist. Allerdings kommen an diesem Fundorte auch mehr oder weniger verwitterte und dann gewöhnlich, durch Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd, schmutzig gelblich oder bräunlich aussehende Serpentinkrystalle vor, und der größte Theil der in Sammlungen befindlichen Krystalle hat sogar dieses Aussehn; diese Thatsache hat aber einen sehr einfachen Grund, welcher der Olivin-Hypothese nicht unter die Arme greift. Alle diese Krystalle sind nämlich von dem der Witterung ausgesetzten, der Fels-Oberfläche zunächst gelegenen Theile der Serpentinmasse, oder dieselben safsen in den zahlreichen herabgerollten Bruchstücken, welche auf dem feuchten Boden Jahre lang der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt waren. Solche Krystalle lösen sich, wegen der leichten Zerbröckelung des durch jene Einwirkung zerklüfteten Magnesit, sehr leicht aus ihrer Matrix, was bei den völlig frischen, durch Miniren aus den tiefer liegenden Theilen der Serpentinmasse erhaltenen Krystallen nur äußerst schwierig vollkommen zu er-

1) Wurde früher für Bitterspath gehalten. S. d. Ann. Bd. 65, S. 292.

2) S. *Gåa norvegica*. Heft I, S. 127.

reichen ist, da sie fest mit der scharf anliegenden Matrix verwachsen sind.

Man könnte nun noch die Frage aufwerfen, warum denn nicht, da doch Aspasiolith und Cordierit neben einander vorkommen, auch Serpentin von Olivin begleitet werde? Diesen allerdings paradox erscheinenden Umstand werde ich am Schlusse dieses Aufsatzes in nähere Betrachtung ziehen. —

Nachdem die hier entwickelte, durch die erwähnten Verhältnisse zwischen Cordierit und Aspasiolith veranlafte Theorie in den ganz analogen Verhältnissen zwischen Olivin und Serpentin eine zweite Stütze erhalten hatte, wurde es dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, daß die Rolle, welche diese Art der Isomorphie im Mineralreiche spielt, keine ganz beschränkte seyn könne. Diefs hat sich denn auch wirklich, bei fortgesetzter Untersuchung, in mehr als zuvor geahntem Maasse bewährt. In dem Folgenden werde ich die hauptsächlichsten der hier in Betracht kommenden Mineralien durchgehen, und diejenigen Formeln für dieselben entwickeln, welche sich ergeben, wenn man das Wasser als einen basischen Bestandtheil betrachtet, der, in dem angegebenen Verhältnisse (von 3 Atom zu 1 Atom), Talkerde, und folglich auch alle mit derselben isomorphen Basen, wie Eisenoxydul, Manganoxydul u. s. w., zu ersetzen vermag.

Um auf möglichst einfache Weise auszudrücken, daß in einem Formelgliede  $\dot{R}$  ein Theil der 1 und 1 atomigen Basen durch mehr oder weniger Wasser ersetzt ist, habe ich mich in solchen Fällen stets des Zeichens

$$(\dot{R})$$

bedient, wie diefs bereits beim Serpentin geschehen ist. Die Formel des Aspasiolith wäre hiernach also gleich

$$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 3\dot{R} \ddot{Si}. —$$

Ehe ich zu den Resultaten meiner Berechnungen übergehe, will ich die hier in Rede stehende Art der Isomorphie, vom chemischen Gesichtspunkte aus, in Kürze noch

etwas näher beleuchten. Aus der Zusammensetzung des Aspasiolith und Serpentin ergibt es sich, daß im ersteren nicht *genau* 1 Atom R ( $\frac{1}{3}$  aller im Cordierit vorhandenen 1 und 1 atomigen Basen) durch Wasser ersetzt ist, und ebenso, daß der Wassergehalt des letzteren zwischen 12,27 und 21 Procent oscillirt, daß derselbe also ebenfalls zu dem nicht durch Wasser erstatteten Theile der 1 und 1 atomigen Basen in keiner *festen atomistischen Proportion* steht. Dies läßt sich, ganz im Sinne einer isomorphen Substitution, am einfachsten auf folgende Weise erklären. Aus dem Umstande, daß 3 Atome Wasser 1 Atom Talkerde isomorph zu ersetzen vermögen, ergibt sich unmittelbar, daß Verbindungen wie  $\text{Mg}^3 \ddot{\text{Si}}$ ,  $\text{Mg}^2 \ddot{\text{Si}} + 3\text{H}$  und  $\text{Mg} \ddot{\text{Si}} + 6\text{H}$  gleiche Krystallform besitzen müssen. Solche Verbindungen können folglich, unter dieser gemeinschaftlichen Form, in allen möglichen Verhältnissen mit einander gemischt vorkommen, und dadurch jene *nicht festen Proportionen* in dem relativen Wasser- und Talkerdegehalte veranlassen, wie sie nicht bloß im Aspasiolith und Serpentin, sondern auch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, in einer sehr großen Anzahl anderer wasserhaltigen Mineralien angetroffen werden. —

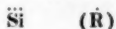
## I. Silicate.

### A. Silicate von Talkerde und damit isomorphen Basen. (Dem Serpentin verwandte Mineralien.)

#### 1) Gymnit. (Thomson.)

Sauerstoffverhältniß:

Daraus folgende Formel:



$$20,86 : 20,56$$



(R) ist bei diesem Minerale = 36,00 Mg, 21,60 H, 0,80 Ca. Außerdem fand Thomson im Gymnit noch 1,16 eisenhaltige Thonerde. Wird diese als Drittel-Silicat in Abzug gebracht, so wird das angeführte Sauerstoffverhältniß zu etwa 20,36 : 20,56 verändert, also dem von 1 : 1 noch näher gebracht.

## 2) Deweyllit. (Shepard.)

20,78 : 21,40  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ 

$(\dot{R}) = 40,0 \text{ Mg}, 20,0 \text{ H.}$  Eine ähnliche Zusammensetzung hat das Kieseltalk-Hydrat von Baltimore, nach Allan.

## 3) Villarsit. (Dufrénoy.)

20,47 : 21,37  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ 

$(\dot{R})$  nach 2 Analysen = 45,33 — 47,37 Mg, 4,30 — 3,59 Fe, 2,86 — 2,42 Mn, 0,54 — 0,53 Ca, 0,46 K, 5,80 H.

## 4) Dermatit. (Ficinus.)

19,74 : 18,79  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ 

$(\dot{R})$  nach 2 Analysen = 23,70 — 19,33 Mg, 11,33 — 14,00 Fe, 2,25 — 1,17 Mn, 0,83 — 1,83 Ca, 0,50 — 1,33 Na, 25,20 — 22,00 H. Außerdem noch 0,42 — 0,83 Al. Wird letztere als Drittel-Silicat in Abzug gebracht, so verändert sich das Sauerstoffverhältniß zu 19,44 : 18,79.

## 5) Chrysotil (Metaxit). (Delesse.)

21,90 : 20,60  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ 

$(\dot{R}) = 41,9 \text{ Mg}, 3,0 \text{ Fe}, 13,6 \text{ H.}$  und außerdem 0,4 Al. Eine ähnliche Zusammensetzung hat der schillernde Asbest von Reichenstein, nach v. Kobell, und der Baltimorit, nach Thomson. Das Sauerstoffverhältniß des ersteren ist 22,4 : 20,04, und das des letzteren 20,57 : 19,45.

## 6) Chlorophäit. (Forchhammer.)

17,07 : 17,24  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ 

$(\dot{R}) = 3,44 \text{ Mg}, 21,56 \text{ Fe}, 42,15 \text{ H.} —$

Alle diese Mineralien, deren Wassergehalt zwischen 5,80 und 42,15 Procent wechselt, erhalten also dieselbe Formel wie der *Serpentin*, und sind in chemischer Hinsicht nur durch die verschiedenartige, aber isomorphe Zusammensetzung des Gliedes  $(\dot{R})$  von demselben verschieden. Das einzige dieser Mineralien, welches bisher deutlich krystallisirt gefunden wurde, ist der Villarsit. Seine Krystallform gehört,

wie die des Serpentin, zum rhombischen System, allein die Säule des Villarsit hat Winkel von  $120^\circ$ , während die des Serpentin Winkel von  $130^\circ$  besitzt. Hiernach verhalten sich die Makrodiagonalen beider Säulen wie  $\text{tg } 65^\circ : \text{tg } 60^\circ = 2,144 : 1,732$ , oder sehr nahe  $= 5 : 4$ . Die Form des Villarsit kann also als eine aus der des Serpentin abgeleitete betrachtet werden.

#### 7) Pikrophyll. (Svanberg.)

gefunden 25,87 : 16,35 }  
sollte seyn 25,00 : 16,66 } <sup>1)</sup>  $(\dot{R})^2 \ddot{Si}$

$(\dot{R}) = 30,10 \text{ Mg, } 6,86 \text{ Fe, } 0,87 \text{ Ca, Spur Mn, } 9,83 \text{ H.}$  Ferner 1,11 Äl. Bringt man diese als Drittel-Silicat in Abrechnung, so wird das Sauerstoffverhältniß  $= 25,22 : 16,35$ , also sehr nahe wie 3 : 2. Die Analyse gab 1,52 Proc. Verlust.

#### 8) Aphrodit. (Berlin.)

26,79 : 17,11 }  
26,79 : 17,86 }  $(\dot{R})^2 \ddot{Si}$

$(\dot{R})$  nach 2 Analysen  $= 33,72 - 34,07 \text{ Mg, } 1,62 - 1,49 \text{ Mn, } 0,59 - 0,55 \text{ Fe, } 12,32 - 11,34 \text{ H.}$  Ferner 0,20 — 0,13 Äl.

#### 9) Spadait. (v. Kobell.)

29,09 : 15,38 }  
29,09 : 14,55 }  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$

$(\dot{R}) = 30,67 \text{ Mg, } 0,66 \text{ Fe, } 11,34 \text{ H.} - 0,66 \text{ Äl, } 0,67 \text{ Verlust.}$

#### 10) Pikrosmin. (Magnus.)

28,39 : 15,16 }  
30,00 : 15,00 }  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$

$(\dot{R}) = 33,35 \text{ Mg, } 0,42 \text{ Mn, } 7,30 \text{ H (ammoniakhaltig).} - 0,79 \text{ Äl, } 1,40 \text{ Fe, } 1,85 \text{ Verlust.}$

1) Der leichteren Beurtheilung wegen habe ich bei jedem der folgenden Mineralien das sich nach der von mir aufgestellten Formel ergebende Sauerstoffverhältniß unter das durch die Analyse gefundene gesetzt.

## 11) Monradit. (A. Erdmann.)

29,09 : 15,39	}	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$
29,09 : 14,55		
$(\dot{R})=31,36 \text{ Mg, } 8,56 \text{ Fe, } 4,04 \text{ H.} - 0,4 \text{ Ueberschufs.}$		

## 12) Talk. (Berthier.)

## 1) v. Kl. Bernhardt:

30,24 : 14,49	}	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$
30,12 : 15,06		

## 2) v. St. Foix:

28,88 : 13,59	}	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$
28,88 : 14,44		

Im ersten ist  $(\dot{R})=33,2 \text{ Mg, } 4,6 \text{ Fe, } 3,5 \text{ H}$ ; im letzteren  $(\dot{R})=19,7 \text{ Mg, } 11,7 \text{ Fe, } 8,1 \text{ Ca, } 2,6 \text{ H}$ . Ferner enthält der Talk von St. Foix 1,7  $\ddot{Al}$ . Bringt man diese als Zweidrittel-Silicat in Abzug, so wird das Sauerstoffverhältniß  $=27,69 : 13,59$ , also sehr nahe  $=2 : 1$ .

## 13) Meerschaum.

1) v. Cabanas, nach Berthier,	}	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$
27,95 : 15,14		
2) v. Coulommiers, n. Dems.,		
28,05 : 15,22	}	
3) v. Marokko, n. Damour,		
28,57 : 14,28		

Alle 3 Sauerstoffverhältnisse sind mehr oder weniger nahe  $=2 : 1$ . Dagegen hat Lychnell einen Meerschaum aus der Levante untersucht, welcher das Sauerstoffverhältniß 31,62 : 14,11. Wurde dieser Meerschaum nicht zu scharf getrocknet, und war derselbe nicht verunreinigt, so müßte für ihn die Formel  $\text{Mg}\ddot{Si} + \text{H}$  angenommen werden.

*Spadait, Pikrosmin, Monradit, Talk* und vielleicht auch *Meerschaum* haben, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, ein und dieselbe chemische Formel. Der Wassergehalt im Gliede  $(\dot{R})$  liegt zwischen den Gränzen 2,6 (Talk) und 20,0 (Meerschaum). *Pikrosmin, Monradit und Talk*  
kom-



kommen krystallisirt vor, und zwar alle drei *in Krystallen, die zu dem rhombischen Systeme gehören.* Beim Pikrosmin sind die stumpfen Winkel der rhombischen Säule gleich etwa  $127^\circ$ , beim Monradit  $130^\circ$ , und beim Talk  $120^\circ$ . Die rhombische Säule des Monradit und die des Pikrosmin stimmen also nahe mit der Säule des Serpentin überein, während die Säule des Talkes gleich der des Villarsit ist. Diese Uebereinstimmung kann befremden, da Serpentin und Villarsit die Formel  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ , die andern drei genannten Mineralien aber die Formel  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2$  haben. Analoge Fälle beweisen jedoch, daß Mineralien, welche als verschiedene Sättigungsstufen eines und desselben (einfachen oder zusammengesetzten) Radicals betrachtet werden können, *in manchen Fällen gleiche oder doch sehr nahe stehende Krystallformen besitzen* <sup>1)</sup>. —

#### 14) Retinalith. (Thomson.)

$\ddot{Si}$	$(\dot{R})$	$\ddot{Na}$	
21,07	13,22	4,82	} $2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + \ddot{Na} \ddot{Si}$
20,25	13,50	4,50	

$(\dot{R}) = 18,86 \text{ Mg}, 20,0 \text{ H.} - 0,62 \text{ Fe}, 0,30 \text{ Al}, 0,84 \text{ Verlust.}$

#### 15) Einige serpentinähnliche Mineralien <sup>2)</sup>. (Schweizer.)

##### 1) v. Mont Rosa:

22,65 : 20,50;

- 1) Ich erinnere hiebei z. B. an den Speiskobalt und den Tesseralkies. Trotz dem der erstere die Formel  $\text{CoAs}^2$ , und der andere die Formel  $\text{CoAs}^3$  hat, besitzen beide Mineralien genau dieselbe Krystallform. Ein anderes Beispiel liefern die Feldspäthe, deren atomistische Zusammensetzung folgendermaßen betrachtet werden kann:

$\dot{R} \quad \ddot{Al} \quad \ddot{Si}$

3	3	4	= Anorthit
3	3	6	= Labrador, Ryakolith
3	3	8	= Andesin
3	3	9	= Oligoklas
3	3	12	= Orthoklas, Albit.

Die Feldspäthe sind also hiernach verschiedene Sättigungsstufen eines aus gleichen Atomen  $\dot{R}$  und  $\ddot{Al}$  zusammengesetzten Radicals.

- 2) S. Erdmann's und Marchand's Journ. f. pr. Ch., Bd. 32, S. 499.  
Poggendorff's Annal. Bd. LXVIII.

2) v. Zermatt: 22,68 : 20,39;

3) v. Col de Breona: 22,97 : 19,30.

Im Mittel aus allen drei Analysen:

22,77 : 20,06 }  $2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + (\dot{R})^2 \ddot{Si}$   
 22,77 : 20,24 }

Im ersten Gliede dieser Formel besteht  $(\dot{R})$  aus Talkerde, Wasser und Eisenoxydul, im zweiten dagegen hauptsächlich nur aus Talkerde. Folglich kann diese Formel, und wohl mit mehr Recht, auch geschrieben werden:

$2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + Mg^2 \ddot{Si}$ .

Alsdann ist sie ganz analog mit der des Retinalith.

16) Schillerspath. (Köhler.)

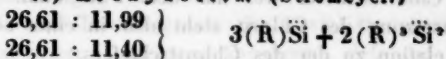
22,59 : 17,12 }  $2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + (\dot{R})^2 \ddot{Si}^2$ .  
 22,83 : 17,12 }

Die 1 und 1 atomigen Basen sind nach 2 Analysen = 25,86 bis 26,16 Mg, 2,64 bis 2,75 Ca, 10,92 Fe, 0,54 bis 0,57 Mn, 12,43 H. Am natürlichsten erscheint es, daß man im ersten Formelgliede,  $2(\dot{R})^3 \ddot{Si}$ , einen Theil der Talkerde, ferner *alles* Eisenoxydul und Wasser als Drittel-Silicate annimmt, im zweiten Formelgliede,  $(\dot{R})^2 \ddot{Si}^2$ , aber den andern Theil der Talkerde und sämtliche Kalkerde als Zweidrittel-Silicate. Dadurch wird also die Formel zu

$2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + \dot{R}^3 \ddot{Si}^2$

verändert. Man kann also den Schillerspath als aus 2 Atomen Serpentin und 1 Atom Augit zusammengesetzt betrachten. Dies steht in Harmonie mit der bekannten Thatsache, daß das Vorkommen des Schillerspaths durchaus an serpentinführende Gesteine gebunden zu seyn scheint. — Bei dem obigen Sauerstoffverhältnisse wurden 2,37 Cr und 1,28 bis 1,73 Al nicht berücksichtigt. Welche Rolle diese Substanzen muthmaßlich in der Zusammensetzung dieses Minerals spielen dürften, darüber wird später eine Vermuthung geäußert werden.

## 17) Krokidolith. (Stromeyer.)



( $\dot{R}$ ) nach 2 Analysen = 34,38 Fe, 2,48 Mg, 0,09 Mn, 0,03 Ca, 7,07 Na, 4,80 H. Diese Bestandtheile sind in dem Verhältnisse vorhanden, dafs die Formel auch

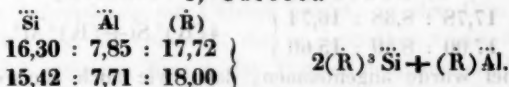


geschrieben werden kann, für welchen Fall ( $\dot{R}$ ) sämmtliches Natron, Wasser und Talkerde enthält. Man vergleiche diese Formel mit der der Hornblende:  $\dot{R}\ddot{Si} + \dot{R}^3\ddot{Si}^2$ . —

*Retinalith*, Schweizer's *serpentinähnliche Mineralien* (die wohl einen besonderen, gemeinschaftlichen Namen verdienen) und *Schillerspath* bilden also eine eigenthümliche Gruppe von Mineralien, welche zweigliedrige Formeln besitzen, in denen das eine Glied aus Serpentin besteht, also *wasserhaltig* ist, während das andere Glied durch ein *wasserfreies* Silicat gebildet wird, welches aber ebenfalls 1 und 1 atomige Basen enthält. Der *Krokidolith* steht einer *wasserhaltigen* Hornblende nahe.

B. Silicate von Talkerde und damit isomorphen Basen, verbunden mit Aluminaten oder Eisenoxydaten.  
(Chlorit und verwandte Mineralien.)

## 1) Chlorit.



Das angeführte Sauerstoffverhältnifs ist aus dem Mittel von 5 Analysen berechnet, nämlich nach v. Kobell's 2 Analysen des Chlorit von Achmatowsk, nach Desselben Analyse des Chlorit von Schwarzenstein, nach Varrentrapp's Analyse des Chlorit von Achmatowsk und nach v. Brüel's Analyse des Chlorit aus dem Zillerthal.

## 2) Chloritschiefer. (Varrentrapp.)



Dieser Chloritschiefer war aus dem Pfischthal. Die Zusammensetzung des Chlorit steht also in einer sehr einfachen Relation zu der des Chloritschiefers.

### 3) Ripidolith.

1) v. Rauris, nach v. Kobell:

13,54 : 8,63 : 16,04;

2) v. St. Gotthardt, nach Varrentrapp:

13,18 : 8,64 : 15,81;

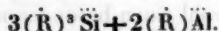
3) a. d. Zillerthal, nach v. Kobell:

14,19 : 9,70 : 16,76.

Im Mittel aller 3 Analysen:

13,67 : 8,99 : 16,20 }

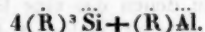
13,50 : 9,00 : 16,50 }



### 4) Pennin. (Schweizer.)

17,38 : 4,44 : 18,80 }

17,38 : 4,35 : 18,83 }

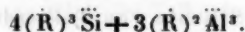


Das Sauerstoffverhältniß wurde nach dem Mittel von 2 Analysen berechnet.

### 5) Xanthophyllit. (Meltzendorff.)

8,47 : 20,53 : 13,20 }

8,80 : 19,80 : 13,20 }

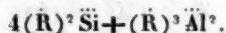


Nach dem Mittel von 4 Analysen.

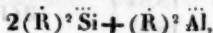
### 6) Leuchtenbergit. (Komonen.)

17,78 : 8,38 : 16,74 }

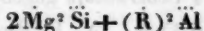
17,00 : 8,50 : 15,60 }



Hierbei wurde angenommen, daß, wie auch Komonen angegeben hat, das Mineral kein Eisenoxydul, sondern 3,33 Eisenoxyd enthält. Der Leuchtenbergit ist schwach gelblich, fast farblos, kann also wohl keine 3,33 Fe entsprechende Menge Eisenoxydul enthalten. Möglicherweise könnte das Sauerstoffverhältniß auch 17,0 : 8,5 : 17,0 seyn, welches besser mit dem durch die Analyse gefundenen Sauerstoffverhältniß übereinstimmt als das zuvor angegebene. In diesem Falle wäre aber die Formel:

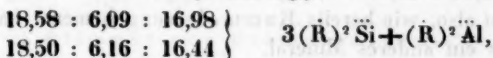


welche allerdings nicht wahrscheinlich aussieht, da hier Kieselerde und Thonerde mit gleich viel Basis verbunden sind. Inzwischen kann man annehmen, dafs die mit der Kieselerde verbundene Base nur aus Talkerde (mit etwas Kalkerde), die mit der Thonerde verbundene aber aus Talkerde und Wasser besteht. Das Mineral enthält nämlich 35,36 Mg, 1,75 Ca, 8,68 H. Die Formel würde dadurch zu:

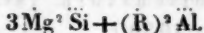


verändert. Einige analoge Fälle sind bereits angeführt worden; und auch in der Zusammensetzung des folgenden Minerals findet sich ein solcher Fall.

7) Chloritartiges Mineral vom Taberg<sup>1)</sup>.  
(Svanberg.)

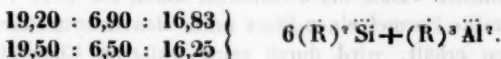


welche Formel man auch schreiben kann:



Das Mineral enthält nämlich: 29,27 Mg, 2,07 K, 6,34 Fe, 1,64 Mn, 11,76 H, welche Basen in dem Verhältnisse vorhanden sind, dafs sämtliche Talkerde und Kali mit der Kieselerde, die anderen *schwächeren* Basen dagegen mit der Thonerde verbunden angenommen werden können. — Bisher wurde dieses Mineral, trotz dem es in seinem Aeußern grofse Aehnlichkeit mit Chlorit besitzt, zu den Glimmern gezählt, weil die Quantität der in demselben vorhandenen 1 und 1 atomigen Basen (das Wasser nicht mitgerechnet) zu gering für ein Mineral aus dem Chloritgeschlechte ausfiel; jetzt aber, durch Aufnahme des Wassers unter die basischen Bestandtheile, erhält dieses Mineral wirklich einen Platz unter den chloritartigen Mineralien.

8) Kämmererit. (Hartwall.)



Der Pyrosklerit (v. Kobell) scheint dieselbe Formel zu

1) S. Berzelius Jahresbericht, Jahrg. 20, Heft 2, S. 234.

haben, wenn der bei der Analyse stattgefundene Verlust von 1,9 Procent hierin nicht eine Aenderung bewirken sollte.

9) Chloritoid. (v. Bonsdorf.)

$$\left. \begin{array}{l} 14,28 : 16,61 : 9,95 \\ 15,00 : 15,00 : 10,00 \end{array} \right\} (\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + (\dot{R}) \ddot{Al}^2.$$

Die Analyse hat 1,64 *Ueberschufs* gegeben.  $(\dot{R}) = 27,05 \text{ Fe}$ , 4,29 Mg, 0,30 Mn, 6,95 H. A. Erdmann hat einen anderen Chloritoid untersucht, welcher kein Wasser enthält, und nach einem Mittel von 2 Analysen folgendes Sauerstoffverhältniß giebt:

$$\left. \begin{array}{l} 12,95 : 21,02 : 6,82 \\ 13,00 : 19,50 : 6,50 \end{array} \right\} 2 \dot{R} \ddot{Si} + \dot{R} \ddot{Al}^2.$$

Dies ist also, wie bereits Rammelsberg bemerkt hat, jedenfalls ein anderes Mineral.

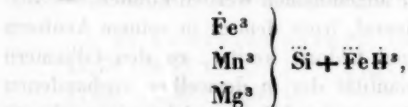
10) Seifenstein. (Svanberg.)

$$\left. \begin{array}{l} 24,32 : 3,87 : 16,39 \\ 23,40 : 3,90 : 16,90 \end{array} \right\} 6 (\dot{R})^2 \ddot{Si} + (\dot{R}) \ddot{R}$$

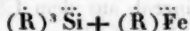
$$(\dot{R}) = 33,3 \text{ Mg}, 0,7 \text{ Ca}, 11,0 \text{ H}; \ddot{R} = 8,0 \text{ Al}, 0,4 \text{ Fe}.$$

11) Cronstedit.

Nach v. Kobell hat der Cronstedit die Formel:



welche auch geschrieben werden kann:



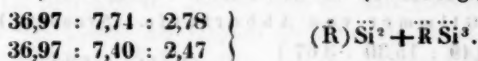
Diese Formel ist von der des Chlorit dadurch unterschieden, daß das Glied  $(\dot{R})^3 \ddot{Si}$  nur einfach vorhanden ist (im Chlorit doppelt), und daß Eisenoxyd anstatt Thonerde auftritt. Daß der Cronstedit durch die neue für ihn aufgestellte Formel einen Platz unter den chloritartigen Mineralien erhält, wird durch seine äußeren Eigenschaften gewiß vollkommen gerechtfertigt. Seine Krystallform ist eine hexagonale Säule, spaltbar parallel der basischen Fläche.

*Chlorit, Ripidolith, Pennin* und die übrigen hier betrachteten *chloritartigen Mineralien* erhalten, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, sämmtlich meist ganz einfache, zweigliedrige Formeln, deren eines Glied aus einem Silicate, und deren anderes aus einem Aluminate oder Eisenoxydate besteht.

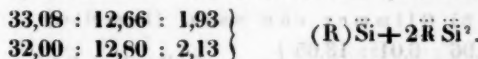
**C. Silicate von Talkerde und Thonerde und damit isomorphen Basen.**

a) Glimmer und glimmerartige Mineralien.

1) Glimmer von Iviken. (Svanberg.)

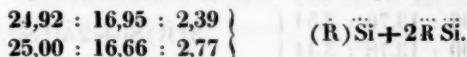


2) Glimmer von Brättstad. (Derselbe.)



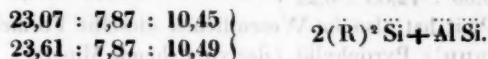
Die Analyse hat 0,89 Ueberschufs gegeben.

3) Glimmer von Broddbo. (Derselbe.)

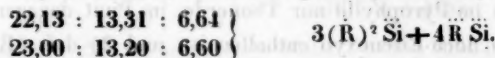


In naher Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Glimmer von Utön, Kimito, Fahlun und Ochotzk, nach den Analysen von Heinrich Rose. Wird eine kleine Menge Mangan, welche in Svanberg's Analyse als *Oxyd* (1,67) angegeben ist, als Oxydul berechnet, so stimmt die Formel noch näher, denn alsdann wird das Sauerstoffverhältniß = 24,92 : 16,61 : 2,73.

4) Glimmer von Rosendal. (Derselbe.)



5) Glimmer von Pargas. (Derselbe.)



Die Analyse gab 1,19 Verlust.

## 6) Glimmer von Monroe. (v. Kobell.)

$$\begin{array}{l} 20,78 : 9,85 : 11,06 \\ 21,00 : 10,50 : 10,50 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 20,78 : 9,85 : 11,06 \\ 21,00 : 10,50 : 10,50 \end{array}} \right\} (\dot{R})^3 \ddot{Si} + \ddot{R} \ddot{Si}.$$

Es scheint, daß den Glimmern von Miask und Karosulik dieselbe Formel zukommt. Nach v. Kobell's Analysen sind nämlich die entsprechenden Sauerstoffverhältnisse: 21,88 : 9,18 : 10,15 und 21,30 : 9,26 : 11,14. — Die angeführte Formel, die Granatformel, ist diesen Glimmern schon früher beigelegt worden; da man aber das Wasser nicht mit unter die basischen Bestandtheile zählte, ergaben die Analysen einen Mangel an 1 und 1 atomigen Basen.

## 7) Glimmer von Abborforfs. (Svanberg.)

$$\begin{array}{l} 20,49 : 15,30 : 3,67 \\ 20,00 : 16,00 : 4,00 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 20,49 : 15,30 : 3,67 \\ 20,00 : 16,00 : 4,00 \end{array}} \right\} (\dot{R})^3 \ddot{Si} + 4 \ddot{R} \ddot{Si}.$$

## 8) Glimmer von Sala. (Derselbe.)

$$\begin{array}{l} 22,06 : 6,01 : 13,65 \\ 21,00 : 7,00 : 14,00 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 22,06 : 6,01 : 13,65 \\ 21,00 : 7,00 : 14,00 \end{array}} \right\} 2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + \ddot{R} \ddot{Si}.$$

## 9) Pyrophyllit. (Herrmann.)

$$\begin{array}{l} 31,06 : 13,76 : 3,54 \\ 31,00 : 13,78 : 3,44 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 31,06 : 13,76 : 3,54 \\ 31,00 : 13,78 : 3,44 \end{array}} \right\} 3(\dot{R}) \ddot{Si} + 2 \ddot{Al}^2 \ddot{Si}^3.$$

Die geringe, in dem Minerale enthaltene Menge Eisen wurde als Eisenoxydul (=1,6 Proc.) berechnet, obgleich dieselbe als Oxyd angegeben ist. Das Mineral besitzt nämlich eine grüne Farbe, und die Analyse hat einen kleinen Ueberschuß gegeben.

## 10) Pinit aus der Auvergne. (C. Gmelin.)

$$\begin{array}{l} 29,07 : 13,59 : 3,00 \\ 29,00 : 12,88 : 3,22 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 29,07 : 13,59 : 3,00 \\ 29,00 : 12,88 : 3,22 \end{array}} \right\} 3(\dot{R}) \ddot{Si} + 2 \ddot{R}^2 \ddot{Si}^3.$$

Dieser Pinit hat also im Wesentlichen dieselbe Formel wie Herrmann's Pyrophyllit (das vorstehende Mineral). Der Unterschied zwischen beiden Mineralien besteht nur darin, daß 1) im Pyrophyllit nur Thonerde, im Pinit dagegen außerdem noch Eisenoxyd enthalten ist, und 2) daß  $(\dot{R})$  im ersteren = 4,0 Mg, 1,6 Fe, 5,62 H, im letzteren = 3,76 Mg



und Mn, 7,89 K, 0,39 Na, 1,41 H ist. Beide Mineralien scheinen nach dem rhombischen Systeme zu krystallisiren. Dafs sie *genau* dieselben Formen besitzen, ist mir inzwischen nicht wahrscheinlich, da der Kaligehalt des Pinit hierzu wohl zu bedeutend ist.

11) Pinit von Penig. (Scott.)

$$\begin{array}{l} 24,94 : 16,04 : 3,02 \\ 25,00 : 16,67 : 2,78 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. (\dot{R})\ddot{Si} + 2\ddot{R}\ddot{Si}.$$

Diefs ist die Formel des Glimmers von Broddbo. Bei letzterem ist  $(\dot{R}) = 8,31 \text{ K}$ ,  $1,5 \text{ Mn}$ ,  $3,32 \text{ H}$ , beim Pinit  $= 11,35 \text{ K}$ ,  $0,75 \text{ Ca}$  und  $3,00 \text{ H}$ . Nimmt man an, dafs etwa der dritte Theil des Eisens als Oxydul im Minerale enthalten sey, wozu allerdings (aufser etwa, dafs die Analyse 0,76 Ueberschufs gegeben hat) kein näherer Grund vorhanden ist, so wird das Sauerstoffverhältnifs:

$$\begin{array}{l} 24,94 : 15,12 : 3,63 \\ 24,00 : 16,00 : 4,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. (\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 4\ddot{R}\ddot{Si},$$

wodurch dieser Pinit dieselbe Formel wie das nächstfolgende Mineral erhalten würde. Die zuerst angeführte Formel stimmt aber offenbar besser.

12) Gigantolith. (Trolle-Wachtmeister.)

$$\begin{array}{l} 24,04 : 16,51 : 4,21 \\ 24,00 : 16,00 : 4,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. (\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 4\ddot{R}\ddot{Si}.$$

Die Analyse hat 1,56 *Ueberschufs* gegeben.

13) Chlorophyllit. (Witteney.)

$$\begin{array}{l} 23,48 : 12,98 : 7,75 \\ 24,00 : 12,00 : 8,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. (\dot{R})^2 \ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}.$$

Eine kleine Quantität Kali (1,64 Proc.) wurde nur aus dem Verluste bestimmt.

14) Ottrelit. (Damour.)

$$\begin{array}{l} 22,51 : 11,50 : 7,31 \\ 22,50 : 11,25 : 7,50 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right. (\dot{R})^2 \ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}.$$

Dieses und das vorhergehende Mineral haben dieselbe Formel. In der That besitzen auch beide Mineralien gleiche

Krystallform, eine hexagonale Säule. (R) ist beim Ottrelit = 16,72 Fe, 8,18 Mn, 5,66 H, beim Chlorophyllit = 9,6 Mg, 8,26 Fe, 4,1 Mn, 1,64 K, 3,6 H.

Obgleich der Wassergehalt der angeführten Glimmerarten und glimmerartigen Mineralien im Allgemeinen nicht groß ist, nämlich etwa zwischen 1 und 6 Procent schwankt, so hat derselbe dennoch in den meisten Fällen einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Formeln dieser Mineralien. Die größere Anzahl derselben enthält nämlich eine so geringe Menge 1 und 1 atomiger Basen, dass deren Sauerstoffmenge durch die des Wassers (selbst wenn nur ein Paar Procent desselben vorhanden sind), schon einen beträchtlichen Zuwachs erhält. Lässt man den Wassergehalt unberücksichtigt, oder versucht man ihn als Hydrat-Wasser einzuführen, so erhält man meistens unwahrscheinliche, complicirte Formeln, die überdies weder unter sich, noch im Vergleich mit Formeln anderer Mineralien, symmetrische Verhältnisse erkennen lassen, Vorwürfe, welche man den hier aufgestellten Formeln (wenigstens der Mehrzahl derselben) gewiss nicht machen kann. — Mehrere Glimmerarten enthalten kleine, kaum über 1 Procent betragende Mengen von Fluor-Verbindungen, besonders Fluor-Calcium und Fluor-Magnesium, welche hier außer Betracht gelassen wurden. Wahrscheinlich ersetzen dieselben einen Theil der entsprechenden 1 und 1 atomigen Basen.

b) Nicht glimmerartige Mineralien.

a) krystallinische.

1) Fahlunit. (Trolle-Wachtmeister.)

$$\begin{array}{l} 22,89 : 14,07 : 7,30 \\ 22,90 : 14,60 : 7,30 \end{array} \quad (R)^3 \text{Si} + 2R \text{Si}.$$

Nach dem Mittel aus 2 Analysen.

2) Esmarkit. (A. Erdmann.)

$$\begin{array}{l} 23,88 : 14,98 : 7,40 \\ 23,00 : 15,33 : 7,66 \end{array} \quad (R)^3 \text{Si} + 2Al \text{Si}.$$

Die Analyse hat 1,45 *Verlust* gegeben. Sowohl dem Fah-  
lunit als dem Esmarkit käme hiernach die Epidotformel zu,  
welche auch der Mejonit besitzt. Im Esmarkit ist  $(\dot{R})$   
 $= 8,99 \text{ Mg}$ ,  $4,10 \text{ Na}$ ,  $1,43 \text{ Fe}$ ,  $0,63 \text{ Mn}$ ,  $0,68 \text{ K}$ ,  $3,20 \text{ H}$ , und  
im Fahlunit  $= 6,04$  bis  $6,75 \text{ Mg}$ ,  $0,0$  bis  $7,22 \text{ Fe}$ ,  $1,72$  bis  $2,24$   
 $\text{Mn}$ ,  $0,0$  bis  $4,45 \text{ Na}$ ,  $0,94$  bis  $1,98 \text{ K}$ , Spur bis  $1,35 \text{ Ca}$ ,  
 $8,65$  bis  $11,66 \text{ H}$ .

### 3) Pyrargillit. (Nordenskjöld.)

$$\begin{array}{l} 22,82 : 13,51 : 7,56 \\ 22,00 : 14,66 : 7,33 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} (\dot{R})^3 \ddot{\text{Si}} + 2 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}} \end{array} \right.$$

Formel der beiden vorhergehenden und der anderen ge-  
nannten Mineralien.  $(\dot{R}) = 5,30 \text{ Fe}$ ,  $2,90 \text{ Mg}$  und  $\text{Mn}$ ,  $1,05 \text{ K}$ ,  
 $1,85 \text{ Na}$ ,  $15,47 \text{ H}$ . Es scheint, dafs der Pyrargillit wie der  
Fahlunit eine rhombische Krystallform besitze. Die des  
Esmarkit ist nicht bekannt.

### 4) Praseolith. (A. Erdmann.)

$$\begin{array}{l} 21,27 : 13,47 : 9,16 \\ 22,00 : 13,20 : 8,80 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 2 (\dot{R})^3 \ddot{\text{Si}} + 3 \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}} \end{array} \right.$$

### 5) Zeuxit. (Thomson.)

$$\begin{array}{l} 17,37 : 14,87 : 8,16 \\ 17,50 : 15,00 : 7,50 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 3 (\dot{R})^3 \ddot{\text{Si}} + 2 \ddot{\text{Al}}^3 \ddot{\text{Si}}^2 \end{array} \right.$$

### 6) Roselan. (Svanberg.)

$$\begin{array}{l} 23,33 : 16,37 : 4,86 \\ 23,33 : 15,55 : 5,18 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} (\dot{R})^3 \ddot{\text{Si}} + 2 \ddot{\text{R}} \ddot{\text{Si}} \end{array} \right.$$

$(\dot{R}) = 6,63 \text{ K}$ ,  $3,59 \text{ Ca}$ ,  $2,45 \text{ Mg}$ ,  $6,53 \text{ H}$ . Das Sauerstoff-  
verhältnifs des Polyargit (Svanberg) ist dem des Rose-  
lan sehr ähnlich, nämlich  $= 22,93 : 16,69 : 4,80$ .  $(\dot{R}) = 6,73 \text{ K}$ ,  
 $5,55 \text{ Ca}$ ,  $1,43 \text{ Mg}$ , Spur  $\text{Mn}$ ,  $5,29 \text{ H}$ . Beide Mineralien ha-  
ben zugleich ähnliche Spaltbarkeit, ähnliches spec. Gewicht  
und ähnliche Farbe.

### 7) Kirwanit. (Thomson.)

$$\begin{array}{l} 21,04 : 5,32 : 12,28 \\ 21,00 : 6,00 : 12,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 6 (\dot{R})^3 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}} \end{array} \right.$$

## 8) Stellit. (Derselbe.)

$$\left. \begin{array}{l} 24,98 : 3,70 : 12,67 \\ 25,00 : 4,17 : 12,50 \end{array} \right\} 9(\ddot{\text{R}})^2 \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}}^2 \ddot{\text{Si}}^2.$$

Hiebei wurde angenommen, dafs in diesem Minerale nicht, wie Thomson angiebt, 3,524 Eisenoxydul, sondern eine entsprechende Quantität Eisenoxyd vorhanden sey. Das Mineral ist nämlich *schneeweifs*, und der Thonerdegehalt, welcher nur 5,301 beträgt, würde für sich zu unbedeutend seyn. Die Formel des Stellit dürfte auch dem Vermiculit Thomson's zukommen, dessen Sauerstoffverhältnifs = 25,50 : 3,40 : 13,26, wenn nämlich, nach Thomson's Angabe, wirklich alles Eisen als Oxydul im Minerale enthalten ist. Berechnet man eine geringe Menge desselben als Oxyd, so kommt das Sauerstoffverhältnifs dem des Stellit noch näher. Beide Mineralien sind aber, trotz der gleichen Formeln, die ihnen vielleicht zukommen, dennoch wesentlich verschieden von einander. Beim Stellit ist nämlich  $(\text{R}) = 30,96 \text{ Ca}, 5,58 \text{ Mg}, 6,108 \text{ H}$ , und beim Vermiculit =  $16,12 \text{ Fe}$  (oder etwas weniger, unter der gedachten Voraussetzung),  $16,964 \text{ Mg}, 10,276 \text{ H}$ .

## 9) Weifsit. (Trolle-Wachtmeister.)

$$\left. \begin{array}{l} 31,01 : 10,17 : 5,76 \\ 31,00 : 10,33 : 5,17 \end{array} \right\} (\ddot{\text{R}})^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 2\ddot{\text{Al}} \ddot{\text{Si}}^2.$$

Anmerkung. Hierher gehört der *Aspasiolith*, dessen Formel bereits früher zu

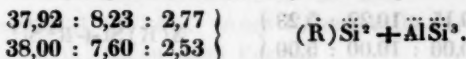
$(\ddot{\text{R}})^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{R}} \ddot{\text{Si}}$   
angeführt wurde.

## 10) Rhodalith. (Thomson.)

$$\left. \begin{array}{l} 29,04 : 7,38 : 7,07 \\ 29,00 : 7,25 : 7,25 \end{array} \right\} 3(\ddot{\text{R}}) \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{R}} \ddot{\text{Si}}.$$

$(\ddot{\text{R}})$  besteht fast nur aus Wasser, ist nämlich =  $1,1 \text{ Ca}, 0,6 \text{ Mg}$  und  $22,0 \text{ H}$ . Nach Thomson kommt dieses Mineral in Gestalt von zusammengehäuften rechtwinkligen Prismen vor.

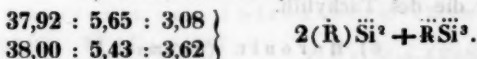
## 11) Neurolith. (Derselbe.)



Formel des Glimmers von Iviken. Bei diesem ist  $(\dot{R}) = 4,661 \text{ Mg}$ ,  $3,528 \text{ K}$ ,  $1,292 \text{ H}$  und  $1,197 \text{ Fluor-Calcium}$ , beim Neurolith ist  $(\dot{R}) = 3,25 \text{ Ca}$ ,  $1,50 \text{ Mg}$ ,  $4,30 \text{ H}$ .

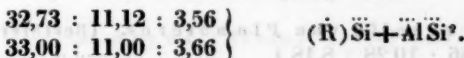
$\beta$ ) amorphe <sup>1)</sup>.

## 1) Pechstein. (Du Menil)



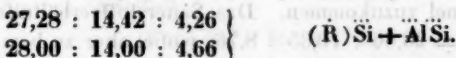
Die Analyse hat jedoch 2,24 *Verlust* gegeben. Der Pechstein war aus dem Triebischthale bei Meissen. Dasselbe Mineral wurde auch von Erdmann untersucht, nach dessen Analyse das Sauerstoffverhältniß  $= 39,27 : 5,79 : 4,55$  ist; allein die Analyse gab 3,948 *Ueberschuß*. Der Stein scheint seinen Namen zu verdienen! Endlich untersuchte Knox einen Pechstein von Newry, welcher ein Sauerstoffverhältniß von  $37,82 : 5,37 : 4,26$  und nur einen sehr kleinen (etwa 0,2 Proc. betragenden) Verlust ergab. Die obige Formel dürfte also wenigstens der Wahrheit nahe kommen.

## 2) Cimolite. (Klaproth.)



Dies ist die Formel des Natronspodumen.  $(\dot{R})$  besteht aber beim Cimolite nur aus *Wasser*.

## 3) Onkosin. (v. Kobell.)



Die Formel des Labrador und Ryakolith.  $(\dot{R}) = 6,38 \text{ K}$ ,  $3,82 \text{ Mg}$ ,  $0,80 \text{ Fe}$ ,  $4,60 \text{ H}$ . Die Analyse gab 1,0 *Verlust*.

1) oder doch wenigstens *anscheinend* amorphe. Einige dieser Mineralien dürften vielleicht aus einer Zusammenhäufung mikroskopischer Krystalle bestehen.

## 4) Pfeifenstein. (Thomson.)

$$\begin{array}{l} 29,15 : 10,22 : 5,23 \\ 30,00 : 10,00 : 5,00 \end{array} \left\} \quad 3(\dot{R})\ddot{Si} + \ddot{R}^2\ddot{Si}^3.$$

$(\dot{R}) = 12,48 \text{ H}, 2,16 \text{ Ca}, 0,20 \text{ Mg}$  und  $4,58 \text{ H}$ .

## 5) Fettbol. (Kersten.)

$$\begin{array}{l} 24,11 : 8,61 : 7,26 \\ 24,00 : 8,00 : 8,00 \end{array} \left\} \quad (\dot{R})^3\ddot{Si}^2 + \ddot{R}\ddot{Si}.$$

Die Analyse gab 2,59 *Verlust*.  $(\dot{R}) = 24,50 \text{ H}$ . Die Formel ist die des Tachylith.

## 6) Huronit. (Thomson.)

$$\begin{array}{l} 23,79 : 15,84 : 5,12 \\ 25,00 : 15,00 : 5,00 \end{array} \left\} \quad (\dot{R})^3\ddot{Si}^2 + 3\ddot{Al}\ddot{Si}.$$

$(\dot{R}) = 8,04 \text{ Ca}, 4,32 \text{ Fe}, 1,72 \text{ Mg}, 4,16 \text{ H}$ . *Verlust*: 2,04.

## 7) Agalmatolith. (Thomson.)

$$\begin{array}{l} 25,88 : 14,29 : 4,47 \\ 25,00 : 15,00 : 5,00 \end{array} \left\} \quad (\dot{R})^3\ddot{Si}^2 + 3\ddot{R}\ddot{Si}.$$

$(\dot{R}) = 6,00 \text{ Ca}, 6,8 \text{ K}, 5,5 \text{ H}$ . Huronit und Agalmatolith scheinen also dieselbe Formel zu haben, und zwar die des *Aspasiolith*. Bei letzterem ist aber  $(\dot{R}) = 7,97$  bis  $8,04 \text{ Mg}$ , Spur  $\text{Ca}$ , 2,30 bis 2,39  $\text{Fe}$  (ein Theil davon vielleicht als  $\ddot{Fe}$ ), Spur  $\text{Mn}$ , 6,58 bis 6,88  $\text{H}$ .

## 8) Bergseife von Plombières. (Berthier.)

$$\begin{array}{l} 22,86 : 10,28 : 8,18 \\ 23,00 : 11,50 : 7,67 \end{array} \left\} \quad (\dot{R})^2\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}.$$

1,0 *Verlust*.  $(\dot{R}) = 25,0 \text{ H}, 2,0 \text{ Mg}$ . Dem Bol von Stolpen, welchen Rammelsberg untersucht hat, scheint dieselbe Formel zuzukommen. Das Sauerstoffverhältniß desselben ist  $= 23,86 : 10,35 : 8,76$ , wobei aber zu bemerken ist, daß ein Verlust von 2,17 Procent stattfand.  $(\dot{R})$  ist bei diesem Bol  $= 25,86 \text{ H}, 3,90 \text{ Ca}$ .

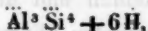
## 9) Nontronit von Villefranche. (Dufrénoy.)

$$\begin{array}{l} 21,13 : 11,12 : 7,73 \\ 22,00 : 11,00 : 7,33 \end{array} \left\} \quad (\dot{R})^2\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}.$$

Im Wesentlichen die Formel des vorhergehenden Minerals.  
 $(\dot{R}) = 23,0 \dot{H}$ , 2,37 Mg. Auch Chlorophyllit (s. d.) und  
 Ottrelit (s. d.) haben diese Formel.

10) Kaolin. (Forchhammer.)

Die Formel desselben:

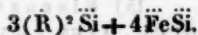


kann auch geschrieben werden:  $(\dot{R})^2 \ddot{Si} + 3 \ddot{Al} \ddot{Si}$ .

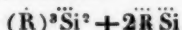
11) Nontronit von Andreasberg. (Biewend.)

21,35 : 11,44 : 6,39 }

21,00 : 12,00 : 6,00 }



Formel des Glimmers von Pargas. Bei diesem ist aber  
 $(\dot{R}) = 10,27 \text{ Mg}$ , 0,75 Mn, 0,26 Ca, 8,45 K, 3,35 H, wäh-  
 rend  $(\dot{R})$  beim Nontronit nur aus Wasser (21,56 Proc.)  
 besteht. Der Nontronit von Auton giebt, nach Berthiers  
 Analyse, ein ähnliches Sauerstoffverhältniß wie der von  
 Andreasberg, nämlich: 21,46 : 10,94 : 5,58. Möglicherweise  
 könnte dies aber der Formel

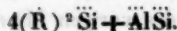


entsprechen, welches zugleich die Formel des Skapolith und  
 Amphodelith ist, und welche ein Sauerstoffverhältniß von  
 21,5 : 10,75 : 5,38 verlangt.

12) Saponit (Plotin). (Svanberg.)

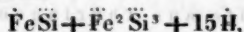
26,45 : 5,02 : 13,76 }

26,00 : 5,20 : 13,86 }



13) Pinguit. (Kersten.)

Die Formel desselben:

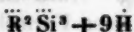


kann auch geschrieben werden:  $(\dot{R})^3 \ddot{Si} + \ddot{Fe} \ddot{Si}$ , welches  
 die Formel des Granat, so wie die der Glimmer von Miask,  
 Monroe und Karosulik ist.

14) Bol.

Nach Löwig's und Wackenroder's Analysen der Bolé

von Ellinghausen, Cap de Prudelles und Säseühl, kommt diesen Mineralien die Formel

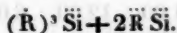


zu, welche man auch schreiben kann:  $(\ddot{R})^3 \ddot{Si} + 2 \ddot{R} \ddot{Si}$ . Diese Formel stimmt im Wesentlichen mit der für den Pyrrargillit (s. d.) aufgestellten und den der anderen an der betreffenden Stelle genannten Mineralien überein.  $(\ddot{R})$  besteht aber beim Bol fast nur aus Wasser (24 Proc.) mit geringen Mengen Talkerde und Kalkerde.

15) Eisensteinmark. (Schüler.)

21,64 : 14,65 : 6,55 }

21,00 : 14,00 : 7,00 }



Formel des vorigen Minerals und der anderen betreffenden Mineralien.  $(\ddot{R}) = 14,20 \text{ H}, 3,04 \text{ Ca}, 2,55 \text{ Mg}, 1,51 \text{ Mn}, 0,93 \text{ K}.$

16) Halloysit von la Vouth und Thiviers.

(Dufrénoy.)

1) v. la Vouth:

21,12 : 15,72 : 7,11;

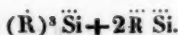
2) v. Thiviers:

22,39 : 15,16 : 7,27.

Im Mittel aus diesen 2 Analysen:

21,76 : 15,44 : 7,19 }

22,00 : 14,67 : 7,33 }

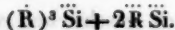


Formel des vorigen Minerals. Im Halloysit von la Vouth besteht  $(\ddot{R})$  nur aus Wasser (24,83), im Halloysit von Thiviers dagegen aus 22,30 H und 1,70 Mg.

17) Bergseife aus Thüringen. (Bucholz.)

22,86 : 14,83 : 6,21 }

22,00 : 14,67 : 7,33 }



Formel des vorigen Minerals. Im Ganzen sind es also, aufser Epidot und Mejonit, sieben verschiedene Mineralien, welche diese Formel erhalten, nämlich: Fahlunit, Esmarkit, Pyrrargillit, Bol, Eisensteinmark, Halloysit (von la Vouth und



und Thiviers) (und Bergseife (aus Thüringen). Die verschiedene, aber isomorphe Beschaffenheit von (R) und R̄, so wie die verschiedenen Grade der krystallinischen Entwicklung, scheinen die Hauptunterschiede zu bilden, welche zwischen diesen Mineralien stattfinden. Epidot und Mejonit können jedoch mit den übrigen Mineralien dieser Gruppe nicht als isomorph betrachtet werden, da R̄ in ihnen als wesentlichen Bestandtheil *Kalkerde* enthält.

#### 18) Halloysit.

1) v. Lüttich, nach Berthier:

23,35 : 18,24 : 4,74;

2) v. Guateque, nach Boussingault:

23,90 : 18,78 : 4,94;

3) v. Bayonne, nach Berthier:

24,26 : 17,28 : 4,74;

4) sogenannter Tuesit, nach Thomson:

23,01 : 18,87 : 4,00.

Im Mittel aus diesen 4 Analysen:

23,63 : 18,29 : 4,48 }

23,00 : 18,40 : 4,60 }

(R)<sup>3</sup> Si + 4 Al Si.

Formel des Diploit (nach Rammelsberg). In den Halloysiten besteht (R) nur aus Wasser, im Tuesit ist (R) = 13,5 H, 0,7 Ca, 0,5 Mg.

#### 19) Gilbertit. (Lehnt.)

23,46 : 19,47 : 3,16 }

23,50 : 20,14 : 3,36 }

(R)<sup>3</sup> Si + 6 R Si

1,98 Verlust. (R) = 4,17 Ca, 1,90 Mg, 4,25 H.

#### 20) Kerolith. (Maak.)

19,72 : 5,69 : 13,16 }

19,50 : 6,50 : 13,00 }

2(R)<sup>3</sup> Si + Al Si.

Formel des derben Gehlenit und des Glimmers von Sala.

(R) = 31,00 H, 18,02 Mg.

## 21) Chonikrit. (v. Kobell)

18,54 : 7,99 : 15,24 }

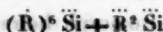
19,00 : 7,60 : 15,20 }

 $(\dot{R}) = 22,50 \text{ Mg, } 12,60 \text{ Ca, } 1,46 \text{ Fe, } 9,00 \text{ H.}$ 

## 22) Bergseife von Arnstedt. (Ficinus.)

21,10 : 11,62 : 14,25 }

12,00 : 12,00 : 12,00 }

 $(\dot{R}) = 3,1 \text{ Mn, } 1,1 \text{ Ca, } 43,0 \text{ H.}$ 

Die vorstehenden *amorphen Mineralien*, welche bis jetzt sämmtlich als Hydrate betrachtet wurden, erhalten, durch die Einführung des Wassers als basischen Bestandtheil, sehr einfache Formeln, welche große Uebereinstimmung und Symmetrie mit den Formeln anderer Silicate zeigen.

## II. B o r a t e.

## 1) Datolith.

Keine der früheren für den Datolith gegebenen Formeln stimmt so nahe mit dessen Zusammensetzung überein, wie die von Rammelsberg entworfene, nämlich:



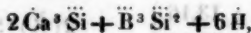
Diese Formel hat aber das Unwahrscheinliche, daß die Borsäure hier als eine mit der Kieselerde verbundene Base betrachtet wird, welcher Unwahrscheinlichkeit man entgeht, wenn man die Formel folgendermaßen umformt:



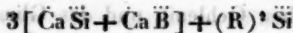
wobei also  $(\dot{R}) = 3\text{H}$  ist.

## 2) Botryolith.

Die von Rammelsberg für dieses Mineral gegebene Formel ist:



welche zu



umgeschrieben werden kann.

### III. Phosphate.

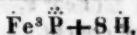
#### A. Eisen-Phosphate.

##### 1) Vivianit.

Nach Stromeyer's Analyse besteht der Vivianit von St. Agnes in Cornwall aus:

Phosphorsäure	31,8125
Eisenoxydul	41,2266
Wasser	27,4843
	<hr/> 99,8934.

Man hat es bis jetzt vergebens versucht, nach dieser, von einem so ausgezeichneten Analytiker, wie Stromeyer, anscheinend mit so großer Sorgfalt ausgeführten Analyse eine Formel aufzustellen, welche dem angeführten Resultate auf eine genügende Weise entspräche. v. Kobell's Formel, welche diesem Resultate noch am nächsten kommt:



entspricht einer Zusammensetzung von:

Phosphorsäure	28,69
Eisenoxydul	42,38
Wasser	28,93
	<hr/> 100,00

bietet also keine geringen Abweichungen dar, und enthält außerdem ein Verhältniß zwischen den Sauerstoffgehalten der Base, der Säure und des Wassers, welches, wenigstens bei einer so wenig complicirten Verbindung, wohl kaum ein wahrscheinliches genannt werden kann. — Berechnet man das Wasser in dem Stromeyer'schen Resultate als eine mit dem Eisenoxydul isomorphe Base ( $3\text{H} = 1\text{Fe}$ ), wozu wir, nach so vielen Belegen, gewiß berechtigt sind, so ergibt sich ein Sauerstoffverhältniß von:

$$\text{P} (\text{Fe}) \\ 17,47 : 17,53,$$

welches mit fast mathematischer Genauigkeit der einfachen Formel:



entspricht, in welcher Formel Base und Säure gleichviel Sauerstoff enthalten.

### 2) Blau-eisenerde von Hillentrop.

Diese besteht nach der Analyse von Brandes aus:

Phosphorsäure	30,320
Eisenoxydul	43,775
Wasser	25,000
Thonerde	0,700
Kieselerde	0,025
	<hr/> 99,820.

Das hieraus abgeleitete Sauerstoffverhältniß ist gleich

$$18,60 : 17,38.$$

Wird die Thonerde als phosphorsaures Salz in Abzug gebracht, so wird dieß Verhältniß noch näher wie 1 : 1, woraus sich also die Formel:



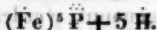
auch für dieses Mineral ergibt.

### 3) Vivianit von Bodenmais.

Vogel's Analyse ergab:

Phosphorsäure	26,4
Eisenoxydul	41,0
Wasser	31,0
	<hr/> 98,4.

Kann man sich auf die Genauigkeit dieser Verhältnisse verlassen, so folgt hieraus die Formel:



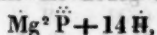
Das Sauerstoffverhältniß, wie es aus dem Resultate der Analyse berechnet werden kann, ist nämlich:

$$\text{P} \quad (\text{Fe}) \quad \text{H} \\ 14,79 : 14,00 : 13,58$$

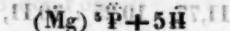
sollte seyn: 14,00 : 14,00 : 14,00.

Ein Theil des Wassers ist also in diesem Minerale als *basisches*, und ein anderer Theil als *Hydrat-Wasser* vorhanden. — Diese sich für den Vivianit von Bodenmais ergebende Formel ist vollkommen dieselbe, wie die, welche

man erhält, wenn man die Formel der künstlich bereiteten wasserhaltigen phosphorsauren Talkerde:



auf die betreffende Weise umformt, wodurch dieselbe gleich



wird. Die entsprechenden künstlichen Eisenoxydul- und Manganoxydul-Salze sind bis jetzt noch nicht analysirt, haben aber wohl ohne Zweifel dieselbe Formel. — Inzwischen dürfte der Vivianit von Bodenmais einer ferneren Untersuchung bedürfen, um mit Sicherheit zu ermitteln, ob derselbe wirklich eine andere Zusammensetzung habe, als der von Cornwall, was, wegen der Uebereinstimmung der Krystallformen beider Mineralien, eben nicht wahrscheinlich ist.

#### 4) Mullicit.

Thomson fand dieses Mineral zusammengesetzt aus:

Phosphorsäure 26,06

Eisenoxydul 46,31

Wasser 27,14

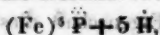
99,51.

Das entsprechende Sauerstoffverhältniß ist:



14,60 : 14,00 : 13,75,

wonach dem Mullicit die Formel:



zukommt, also dieselbe wie dem Vivianit von Bodenmais, nach Vogel's Analyse. Der chemische Unterschied zwischen beiden Mineralien würde hiernach nur darin bestehen, daß im ersteren ein kleinerer Theil des Eisenoxyduls durch Wasser ersetzt ist, als im letzteren.

#### 5) Vivianit von Isle de France.

Nach Laugier's Analyse besteht derselbe aus:

Phosphorsäure 21

Eisenoxydul 45

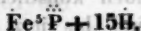
Wasser 34

100.

Diese Zahlen scheinen allerdings keine große Genauigkeit zu verrathen; indessen geben sie ein Sauerstoffverhältniß von:

$$\ddot{\text{P}} \quad \text{Fe} \quad \text{H} \\ 11,77 : 10,25 : 30,11,$$

welches annähernd der Formel:



entspricht, nach welcher das Sauerstoffverhältniß 10:10:30 seyn sollte. In diesem Minerale scheint also alles Wasser als Hydrat-Wasser aufzutreten. Jedoch kann die angeführte Formel auch



geschrieben werden, für welchen Fall sämtliches Wasser als basisches betrachtet werden müßte.

### B. Kupfer-Phosphate.

Da das Kupferoxyd nicht isomorph mit Talkerde, Eisenoxydul u. s. w. ist, so kann natürlicherweise nicht angenommen werden, daß 3 Atome Wasser 1 Atom Kupferoxyd ersetzen. Aus einem Grunde, den ich später anführen werde, gewinnt es indessen Wahrscheinlichkeit, daß 2 Atome Wasser 1 Atom Kupferoxyd zu ersetzen vermögen. Dafs weniger Wasser erfordert wird, um 1 Atom Kupferoxyd als um 1 Atom Talkerde zu ersetzen, findet in der verschiedenen basischen Eigenschaft dieser Stoffe eine hinreichende Rechtfertigung. — Bei der Berechnung der Sauerstoffverhältnisse der folgenden Kupfer-Phosphate und Arseniate wurde also, einstweilen hypothetisch,  $2\text{H} \equiv 1\text{Cu}$  gesetzt.

#### 1) Libethenit.

Der krystallisirte Libethenit besteht nach Berthier's Analyse aus:

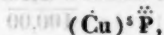
Phosphorsäure	28,7
Kupferoxyd	63,9
Wasser	7,4
	<hr/> 100,0.

Dieſs giebt, unter der eben gedachten Voraussetzung, ein Sauerstoffverhältniſs von:

$$\ddot{\text{P}} \quad (\text{Cu})$$

$$16,08 : 16,18,$$

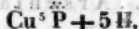
genau entsprechend der Formel:



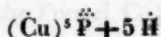
welches die Formel des Vivianit (von Cornwall) und der Blau-eiſenerde (von Hillentrop) iſt.

## 2) Phosphorochalcit.

Rammelsberg berechnete aus Lynn's Analyse des Phosphorochalcit von Rheinbreitenbach die Formel:



in vollkommener Harmonie mit den für die Phosphate hier bereits aufgestellten Formeln. Der Analyse zufolge dürfte auch hier ein (wiewohl nur ſehr kleiner) Theil des Kupferoxyds durch Waſſer erſetzt ſeyn, und die Formel daher vielleicht



geſchrieben werden müſſen, welches mit der Formel des Vivianit von Bodenmais und des Mullicit übereinstimmt.

## 3) Phosphorsaures Kupfer von Ehl bei Rheinbreitenbach.

Dasselbe beſteht nach Bergemann aus:

Phosphorsäure 24,93

Kupferoxyd 65,99

Waſſer 9,06

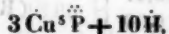
99,98

entsprechend dem Sauerstoffverhältniſs:

$$\ddot{\text{P}} \quad \text{Cu} \quad \text{H}$$

$$13,99 : 13,31 : 8,05,$$

woraus ſich die Formel:



ergiebt, nach welcher das Sauerstoffverhältniſs ſeyn ſollte:  
13 : 13 : 8,66.

## 4) Phosphorsaures Kupfer von Hirschberg.

Nach Kühn:

Phosphorsäure	20,87
Kupferoxyd	71,73
Wasser	7,40
	<hr/> 100,00

woraus sich das Sauerstoffverhältniß ergibt:

$$\begin{array}{l} \ddot{\text{P}} \quad (\ddot{\text{R}}) \\ 11,69 : 17,76 \\ 11,69 : 17,54 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \ddot{\text{P}} \\ 11,69 \\ 11,69 \end{array}} \right\} (\text{Cu})^1 \ddot{\text{P}}^2.$$

## IV. Arseniate.

Da die relativen Mengen des Eisenoxyds und Eisenoxyduls im Skorodit und im Würfelerze bis jetzt noch nicht mit Genauigkeit ermittelt sind, so konnte hier keine Berechnung der sich durch Einführung des Wassers als basischen Bestandtheil, für diese Mineralien ergebenden Formeln angestellt werden.

## A. Erden - Arseniate.

## Pikropharmakolith.

Die Zusammensetzung dieses Minerals ist nach Stromeyer's Analyse:

Arseniksäure	46,971
Kalkerde	24,646
Talkerde	3,223
Kobaltoxyd	0,998
Wasser	23,977
	<hr/> 99,815.

Dies entspricht:

$$\begin{array}{l} \ddot{\text{As}} \quad (\text{R}) \\ 16,30 : 15,47 \\ 16,00 : 16,00 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \ddot{\text{As}} \\ 16,30 \\ 16,00 \end{array}} \right\} (\text{R})^3 \text{As}.$$

Formel des Vivianit, Libethenit und der Blaueisenerde. —  
Da der Pharmakolith keine andere Erde als Kalkerde ent-



hält, so kann bei diesem keine Ersetzung durch Wasser angenommen werden.

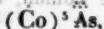
## B. Kobalt-Arseniate.

### Kobaltblüthe.

Nach Berzelius ist die Formel derselben:



welche sich, da Eisenoxydul und Kobaltoxydul isomorph sind, und also  $3\text{H} = 1\text{Co}$  gesetzt werden kann, auch schreiben läßt:



wodurch sie gleich der des Vivianit von Cornwall wird; und die von Gustav Rose nachgewiesene Uebereinstimmung der Krystallformen beider Mineralien würde alsdann hiermit in vollkommener Uebereinstimmung stehen. Nach Kersten's Analyse der Schneeberger Kobaltblüthe kommt diesem Minerale aber die Formel  $\text{Co}^3\text{As} + 8\text{H}$  zu.

## C. Kupfer-Arseniate.

### 1) Olivenit.

Richardson fand den krystallisirten Olivenit bestehend aus:

Arseniksäure	39,9	39,60
Kupferoxyd	56,2	56,65
Wasser	3,9	3,55
	<u>100,0</u>	<u>100,00</u>

Das aus dem Mittel beider Analysen folgende Sauerstoffverhältniß ist:

As	(Cu)	
13,83 : 13,04	}	(Cu) <sup>3</sup> As.
13,00 : 13,00		

Also ebenfalls die Formel des Vivianit und der anderen genannten Mineralien.  $2\text{H}$  wurden  $= 1\text{Cu}$  gesetzt.

2) **Euchroit.**

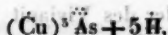
Der Euchroit von Libethen besteht nach Turner aus:

Arseniksäure	33,02
Kupferoxyd	47,85
Wasser	18,80
	<hr/> 99,67.

Hieraus kann folgendes Sauerstoffverhältniß berechnet werden:

$$\text{As} : (\text{Cu}) : \text{H} \\ 11,47 : 12,00 : 12,01,$$

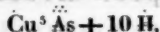
welches dem für den Phosphorochalcit berechneten Sauerstoffverhältniß sehr nahe kommt, und woraus sich also die Formel:



ergiebt. Im Euchroit tritt aber eine größere Menge Wasser (etwa  $\frac{1}{4}$  alles vorhandenen) als basisches auf, als dies im Phosphorochalcit der Fall ist.

### 3) Kupferschaum.

Nach v. Kobell's Analyse ist die Formel des strahlglättigen Kupferschaums von Falkenstein:



wenn der in dem Minerale enthaltene kohlensaure Kalk (dessen Menge nahe 1 Atom beträgt) nicht berücksichtigt wird.

### 4) **Erinit.**

Nach Turner's approximativer Analyse dieses Minerals hat dasselbe folgende Zusammensetzung:

Arseniksäure	33,78
Kupferoxyd	59,44
Wasser	5,01
Thonerde	1,77
	<hr/> 100,00.

Wird die Thonerde nicht berücksichtigt, so ergiebt sich hieraus ein Sauerstoffverhältniß von:

Dies gibt ein Sauerstoffverhältniß von 11,73 : 11,99 : 4,45,

aus welchem die Formel:



abgeleitet werden kann, oder auch vielleicht:



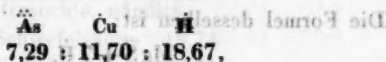
Erstere erfordert ein Sauerstoffverhältniß von 11 : 11 : 5,5 und letztere von 12 : 12 : 4.

### 5) Kupferglimmer.

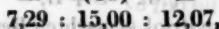
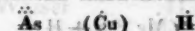
Die Zusammensetzung des Kupferglimmers aus Cornwall ist nach Chenevix:

Arseniksäure	21
Kupferoxyd	58
Wasser	21
	100

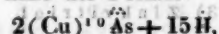
entsprechend dem Sauerstoffverhältnisse:



welches auch geschrieben werden kann:



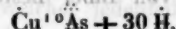
und dann ziemlich nahe der Formel:



entspricht, welche ein Sauerstoffverhältniß von 7,50 : 15,00 : 11,25 erfordert.

### 6) Linsenerz.

Rammelsberg giebt für das Linsenerz von Cornwall, nach der Analyse von Chenevix, die Formel:



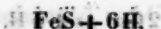
welche mit dem Resultate der Analyse sehr nahe übereinstimmt und mit der für das vorübergehende Mineral entworfenen Formel sehr gut harmonirt. Diese kann nämlich auch

$4(\text{Cu})^{10}\text{As} + 30\text{H}$  geschrieben werden.

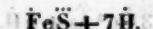
## V. Sulphate.

## 1) Eisenvitriol.

Nach Mitscherlich ist die Formel des Eisenvitriols:



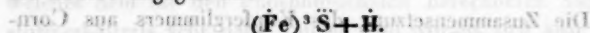
nach Graham dagegen:



Die erste Formel kann, wenn  $3\text{H} = 1\text{Fe}$  gesetzt wird, umgeformt werden zu:



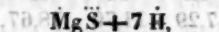
die andere dagegen zu:



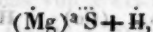
Da Eisenoxydul und Wasser im Eisenvitriol stets in einem constanten Verhältnisse vorzukommen scheinen, so muß die erstere Formel eigentlich richtiger  $\text{Fe}^3 \text{S} + 2(\text{H})^3 \text{S}$ , und die andere ebenso aber  $+ \text{H}$  geschrieben werden.

## 2) Bittersalz.

Die Formel desselben ist:



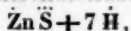
welches umgeformt werden kann zu:



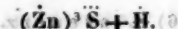
wobei die beim Eisenvitriol gemachten Bemerkungen gelten.

## 3) Zinkvitriol.

Derselbe hat die Formel:



welches gleich ist:



## 4) Kobaltvitriol.

Der Kobaltvitriol von Biber besteht nach Winkler aus:

Schwefelsäure	29,05
Kobaltoxydul	19,91
Talkerde	3,86
Wasser	46,83
	<hr/>
	99,65.

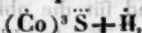
Dies gibt ein Sauerstoffverhältniß von:

$$\begin{array}{ccc} \text{S} & \text{Co u. Mg} & \text{H} \\ 17,39 & : 5,74 & : 13,88, \end{array}$$

welches man umformen kann zu:

$$\begin{array}{ccc} \text{S} & (\text{R}) & \text{H} \\ 17,39 & : 17,66 & : 5,88, \end{array}$$

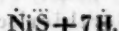
und alsdann sehr nahe entsprechend der Formel:



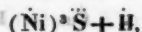
welche ein Sauerstoffverhältniß erfordert von:

$$17,64 : 17,64 : 5,88.$$

Die Formel des künstlich bereiteten *Nickelvitriol*:



kann ebenfalls zu:



verändert werden.

Kopp hat einen Kobaltvitriol von Biber untersucht, welcher eine andere Zusammensetzung ergab, als der von Winkelblech untersuchte, nämlich:

Schwefelsäure	19,74
Kobaltoxydul	38,71
Wasser	41,55
	<hr/> 100,00

entsprechend dem Sauerstoffverhältniß von:

$$\begin{array}{ccc} \text{S} & \text{Co} & \text{H} \\ 11,82 & : 8,25 & : 12,31, \end{array}$$

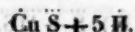
welches umgeformt werden kann zu:

$$\begin{array}{ccc} \text{S} & (\text{Co}) & \text{H} \\ 11,82 & : 12,00 & : 25,68 \\ 12,00 & : 12,00 & : 24,00 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \\ (\text{Co})^3 \text{S} + 6\text{H}. \end{array} \right.$$

Es wäre interessant zu wissen, ob dieser Kobaltvitriol dieselbe Krystallform besessen hat, wie der von Winkelblech untersuchte, welcher jedenfalls wohl für den normalen angesehen werden muß.

##### 5) Kupfervitriol.

Die Formel desselben ist:



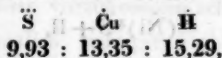
Bei der Annahme, daß 1 Cu durch 2H ersetzt werden kann, wird diese Formel gleich



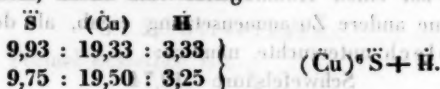
Da also hierdurch der Kupfervitriol dieselbe Formel wie (vielleicht mit Ausnahme des Eisenvitriols) jeder der übrigen angeführten Vitriole erhält, so schien mir darin ein nicht unwichtiger Grund für die obige Annahme zu liegen, welche durch die für die Kupfer-Phosphate und Arseniate berechneten Formeln nicht wenig unterstützt wird.

#### 6) Basischer Kupfervitriol.

Das sich aus der Berthier'schen Analyse dieses Minerals ergebende Sauerstoffverhältniß ist:



oder auch, durch Umformung:

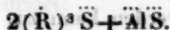


#### 7) Schwefelsaure Thonerde.

Die Formel der schwefelsauren Thonerde, sowohl der natürlich vorkommenden als der künstlich bereiteten, ist:



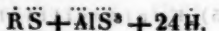
welchen Ausdruck man auch schreiben kann:



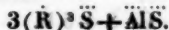
( $\ddot{\text{R}}$ ) besteht bei dem künstlich bereiteten reinen Salze nur aus Wasser; im natürlich vorkommenden scheinen aber auch kleine Mengen damit isomorpher fester Basen, wie Fe, Mg u. s. w., vorzukommen.

#### 8) Alaun.

Die Alaunformel:



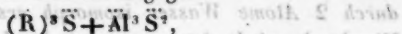
kann umgeformt werden zu:



9) **Alaunstein**. Nach Rammelsberg giebt, nach Cordier's Analyse, dem krystallisirten Alaunstein von Tolfa die Formel:



welche mir darin ein unwahrscheinliches Verhältniß zu enthalten scheint, daß ein Theil Thonerde und Schwefelsäure zu einem neutralen Salze verbunden sind, während ein dreifach größerer Theil Thonerde, im Zustande eines Hydrates, sich in keiner Verbindung mit dieser Säure befindet. Schreibt man die Formel dagegen:



so verschwindet dieses unwahrscheinliche Verhältniß.

Es muß die Aufmerksamkeit erregen, daß in den für die verschiedenen (neutralen) Vitriole aufgestellten Formeln stets 1 Atom H als Krystallisations-Wasser auftritt, während 6 Atome  $\text{H} = 2(\text{R})$  als Base mit der Schwefelsäure verbunden sind. Diefs stimmt sehr gut mit Graham's bekannter Beobachtung überein, nach welcher diese Salze beim Erhitzen 6 Atome Wasser mit bedeutend größerer Leichtigkeit entweichen lassen als das siebente Atom Wasser, welches erst bei einer noch mehr erhöhten Temperatur ausgetrieben wird. Graham nannte dieses letztere »basisches Wasser«, und das erstere: Krystallisationswasser. Nach unserer jetzigen Betrachtungsweise muß diese Benennung umgekehrt werden <sup>1)</sup>.

- 1) Ob übrigens in allen betreffenden Vitriolen die Menge der 1 und 1 atomigen Basen (Mg, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu) stets in einem festen atomistischen Verhältnisse zur Menge des basischen Wassers steht [wie  $\text{R} : 2(\text{H})$ ], während diefs, wie wir gesehen haben, bei anderen Mineralien (Silicaten, Phosphaten und Arseniaten) durchaus nicht der Fall zu seyn scheint, muß einstweilen noch dahin gestellt bleiben. Allerdings könnte, bereits jetzt schon, die Ursache der nicht ganz unbedeutenden Verschiedenheit der Resultate, welche verschiedene Chemiker bei der Analyse einiger jener Vitriole erhalten haben, in dem *nicht constanten* Verhältnisse zwischen den 1 und 1 atomigen Basen und dem basischen Wasser gesucht werden; aber da hierbei leicht auch mancherlei andere Umstände im Spiele gewesen seyn können, so dürfte diefs kaum etwas beweisen. Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen begonnen, welche

Nach Beendigung dieser Untersuchungen eine Wieder-  
aufzählung der zahlreichen Thatsachen vorzunehmen, welche  
dafür sprechen, daß das Wasser im Mineralreiche eine  
ausgedehnte Rolle als Base spielt, erscheint mir als eine  
unnöthige Arbeit, welche überdies, wenn sie kurzgefaßt  
seyn sollte, sehr leicht unvollständig werden könnte. Nach  
allem Angeführten kann es wohl als feststehend betrachtet  
werden: daß 1 Atom Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul,  
(wahrscheinlich auch) Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zink-  
oxyd durch 3 Atome Wasser, und daß 1 Atom Kupferoxyd  
durch 2 Atome Wasser isomorph ersetzt werden können.  
Hierdurch wird eine neue Art der Isomorphie begründet,  
welche man, im Gegensatz zur früher bekannten (mono-  
meren) Isomorphie, *polymere Isomorphie* nennen könnte.  
Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß der Umfang der-  
selben später noch erweitert werden dürfte. Ich erinnere  
in dieser Beziehung nur an die Bemerkung v. Bonsdorff's,  
daß in den Hornblenden  $3\text{Al}$  mit  $2\text{Si}$  isomorph zu seyn  
scheinen, eine Meinung, welche jetzt, da sie durch analoge  
Beispiele für eine solche polymere Ersetzung unterstützt  
wird, an Wahrscheinlichkeit gewinnt <sup>1)</sup>.

Daß die polymere Isomorphie auch außerhalb der Grän-  
zen des Mineralreiches eine Rolle spielt, kann nicht zwei-  
felhaft erscheinen. Meine Zeit erlaubt es mir jedoch einst-  
weilen nicht, die Verfolgung dieses Gegenstandes über diese  
Gränzen fortzusetzen.

Fast halte ich es für überflüssig zu erklären, daß ich  
durchaus nicht der Meinung bin, daß *sämmtliche* von mir  
hier aufgestellte Formeln die richtigen seyen. Bei einer  
nicht geringen Anzahl der betreffenden Mineralien, beson-  
ders

zum Zwecke haben krystallisirte Vitriole darzustellen, in denen  $\text{R}$  und  
( $\text{H}$ ) nicht in dem angegebenen festen Verhältnisse zu einander stehen.  
Daß solche Vitriole, wenn sie überhaupt existiren, nur unter ganz be-  
sonderen Umständen gebildet werden können, dürfte keinem Zweifel un-  
terliegen.

1) Möglicherweise erstatten die kleinen Mengen  $\text{Al}$  und  $\text{Cr}$  im Schiller-  
spathe (s. d.) auf diese Weise eine entsprechende Quantität  $\text{Si}$ .



ders bei solchen, deren Zusammensetzung noch nicht hinreichend genau ermittelt ist, wurden die Formeln nur vor- schlagsweise gegeben, und es muß späteren Untersuchungen anheim gestellt bleiben darzulegen, in wiefern ich in diesen Fällen das Richtige getroffen habe.

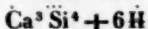
Am Schlusse dieses Aufsatzes möge es mir gestattet seyn einige allgemeine Bemerkungen hinzuzufügen, welche mir von Wichtigkeit erscheinen und Gegenstände betreffen, die mit den hier abgehandelten mehr oder weniger im Zusammenhange stehen.

### 1) Bemerkungen über die Zeolithe.

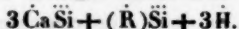
Unter allen bis jetzt hier betrachteten Mineralien befindet sich kein einziges, welches zu den Zeolithen gehört. Diese unter anderem durch ihren Wassergehalt ausgezeichnete Mineralgruppe ist nämlich zugleich auf eine sehr merkwürdige Weise durch den gänzlichen Mangel an Talkerde und Eisenoxydul charakterisirt, zweier Basen also, welche vorzugsweise leicht und häufig durch Wasser ersetzt werden. Die in den Zeolithen am gewöhnlichsten auftretenden 1 und 1 atomigen Basen sind Kalkerde und Kali, von denen es scheint, daß sie, wenigstens in Mineralien, in welchen sie eine Hauptrolle spielen, nicht durch Wasser ersetzt werden können. Versucht man gleichwohl das in den Zeolithen enthaltene Wasser ganz oder theilweise als basisches zu betrachten, so erhält man in den meisten Fällen entweder sehr unwahrscheinliche Formeln, oder doch solche, die nicht darauf Anspruch machen können den älteren vorgezogen zu werden. Nur in einigen wenigen Fällen schienen mir die erhaltenen Resultate, welche ich in dem Folgenden mittheilen will, der Beachtung nicht ganz unwerth zu seyn.

#### 1) Okenit.

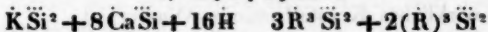
Formel:



Kann umgeformt werden zu:

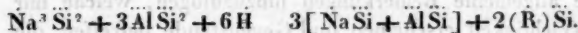


#### 2) Apophyllit.



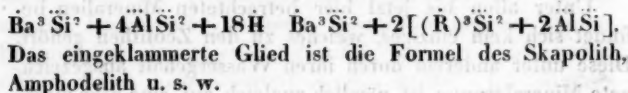
$\dot{R}$  enthält hier  $\dot{K}$  und  $\dot{Ca}$ , ( $\dot{R}$ ) dagegen alles vorhandene Wasser. Nach dieser Formel müßte aber der Wassergehalt des Apophyllit etwa 18 Procent betragen, während sowohl Berzelius als Stromeyer nur 16 — 17 Procent gefunden haben.

### 3) Analcim.

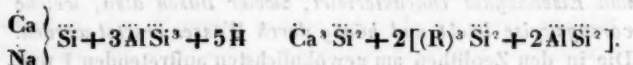


Das eingeklammerte Glied ist die Labradorformel. ( $\dot{R}$ ) enthält ebenfalls nur Wasser.

### 4) Harmotom.



### 5) Epistilbit.



Das Eingeklammerte ist die Formel des Weisilit. Das aus Gustav Rose's Analyse des Epistilbit abgeleitete Sauerstoffverhältniß ist:

$$\begin{array}{ccccccc} \dot{Si} & \dot{Al} & Na \text{ u. } H & \dot{Ca} \\ 30,44 & : & 8,18 & : & 4,75 & : & 2,12, \end{array}$$

während es nach der von mir aufgestellten Formel seyn sollte:

$$30,44 : 8,69 : 4,35 : 2,17,$$

stimmt also sehr nahe mit dem durch die Analyse Gefundenen überein. ( $\dot{R}$ ) enthält in dieser Formel sämtliches Natron und sämtliches Wasser.

Wenn es also auch vielleicht Wahrscheinlichkeit haben dürfte, daß einige Zeolithe basisches Wasser enthalten, so scheint es doch eine charakteristische Eigenschaft der Zeolithe im Allgemeinen zu seyn, daß das in ihnen vorhandene Wasser wirkliches Krystallisations-Wasser ist.

## 2) Bemerkungen über gewisse Pseudomorphosen.

Eine nicht unbedeutende Anzahl von Mineralien von der verschiedenartigsten chemischen und krystallographischen Beschaffenheit, wie Spinell, Granat, Augit, Feldspath, Turmalin, Glimmer u. s. w., finden sich bekanntlich anscheinend in eine Masse umgewandelt, die man, nach ihren äußeren Kennzeichen, bald Speckstein, bald Serpentin genannt hat. An genaueren chemischen Untersuchungen dieser speckstein- und serpentinarartigen Massen fehlt es aber bis jetzt noch sehr. Wäre der Aspasolith, welcher dem Serpentin sehr ähnlich sieht, nicht genauer von mir untersucht worden, so hätte nichts näher gelegen, als jene Krystalle, die theilweise aus Cordierit, theilweise aus Aspasolith bestehen, für zum Theil in Serpentin umgewandelte Cordierithkrystalle zu halten, und die Zahl jener eigenthümlichen Pseudomorphosen wäre dadurch noch um eine vermehrt worden. Da es nun ferner erwiesen ist, daß die Snarumer Serpentin-krystalle nichts weniger als Pseudomorphosen nach Olivin sind, so kann der Schluß nicht sehr gewagt erscheinen: daß auch wohl einige jener andern, bisher für Pseudomorphosen in Anspruch genommenen, serpentin- und specksteinähnlichen Massen bei näherer Untersuchung zu einem ganz analogen Resultate führen dürften. Im Spinell, Granat, Augit u. s. w. kann leicht ein Theil der 1 und 1 atomigen Basen durch Wasser ersetzt auftreten, und dadurch ein Mineral von entsprechender gleicher Krystallform, aber von serpentin- oder specksteinartiger Beschaffenheit gebildet werden. So haben z. B. Spadait und Meerschäum, zwei dem Serpentin und Speckstein verwandte Mineralien, die Formel des Augit, nur mit dem Unterschiede, daß ein Theil der Basen durch Wasser ersetzt ist; auf gleiche Weise hat der Onkosin die Formel des Labrador, der Pinguat die des Granat, der Pyrgillit die des Fahlunit u. s. w.

Daß wirkliche Pseudomorphosen vorkommen, in denen die Talkerde eine wesentliche Rolle spielt, soll hierdurch keinesweges in Abrede gestellt werden. Es ist eine längst

bekannte Thatsache, daß gewisse Gesteins-Metamorphosen sehr häufig da angetroffen werden, wo kohlenensäurehaltiges Wasser eine lange fortgesetzte Einwirkung auf Gesteinsmassen ausübte, indem es denselben, vermöge seiner auflösenden Eigenschaft, gewisse Bestandtheile entzog. Diefes auf solche Weise mit Kohlensäure und zugleich mit andern Stoffen beladene Wasser scheint aber in gewissen Fällen, auf seinem in die Tiefe fortgesetzten Wege, einige dieser Stoffe wieder abzusetzen, oder vielmehr gegen andere, leichter in kohlenensäurehaltigem Wasser lösliche zu vertauschen, und dadurch zur Bildung einer besonderen Art von Pseudomorphosen Veranlassung zu geben. Besonders kohlenensäurehaltiges Wasser, welches *kohlensaure Talkerde* aufgelöst enthält, kann einen solchen Einfluß ausüben; es kann Silicaten einen Theil der leichter auflösllichen Basen (besonders Alkali) entziehen und dieselben, wenigstens theilweise, durch *Talkerde und Wasser* ersetzen. Die Auflösung der kohlensauren Talkerde in kohlenensäurehaltigem Wasser ist nämlich, wie bekannt, dadurch vor den ähnlichen Auflösungen anderer Erden ausgezeichnet, daß sie *alkalisch* reagirt, und daher eine weit kräftigere Wirkung auf Silicat-Gesteine haben muß, als z. B. eine Auflösung der kohlensauren Kalkerde in mit Kohlensäure geschwängertem Wasser, welche eine *saure* Reaction besitzt. Am meisten kräftig in dieser Hinsicht müssen natürlich die Auflösungen der kohlensauren Alkalien wirken; diese werden aber, wie man leicht einsieht, zu keiner solchen Absetzung von Stoffen Veranlassung geben können <sup>1)</sup>. — Daß eine derartige

- 1) Auch die Auflösung der kohlensauren Kalkerde in kohlenensäurehaltigem Wasser kann schwerlich etwas Anderes absetzen als *kohlensauren Kalk*, entweder durch Verminderung der freien Kohlensäure, oder durch Aufnahme von leichter auflösllichen Stoffen, in die Solution, wodurch ein Theil des kohlensauren Kalkes gezwungen wird sich anzuscheiden. Daß dagegen kohlensaure Talkerde, welche ihre Kohlensäure leichter abgibt, aus einer solchen Auflösung als kiesel-saure Talkerde (und Wasser) gefällt werden kann, hat größere Wahrscheinlichkeit für sich. Uebrigens kann man sich vorstellen, daß das Wasser, welches sich, besonders bei lange fortgesetzter Einwirkung, in so viele Verbindungen anderer Stoffe

oder doch ähnliche Bildung von Pseudomorphosen auf dem hier skizzirten Wege wirklich statt findet, dafür finden sich in Norwegen (in der Umgegend von Arendal) sehr interessante Belege, welche ich mir vorbehalte bei einer späteren Gelegenheit näher zu berühren.

### 3) Bemerkungen über einige petrographische und geognostische Verhältnisse.

Wenn wir unsere Aufmerksamkeit auf die für die Glimmer und glimmerartigen Mineralien aufgestellten Formeln richten, kann es uns nicht entgehen, daß in vielen derselben die nämlichen Glieder vorkommen, wie in den Formeln für die Feldspäthe, wie z. B.  $\text{R}\ddot{\text{Si}}$ ,  $\text{R}\ddot{\text{Si}}^2$ ,  $\text{R}\ddot{\text{Si}}^3$  u. s. w., wodurch ein gewisser Zusammenhang zwischen beiden sich anscheinend so fern stehenden Mineral-Gruppen angedeutet wird, welcher es erklärt: warum dieselben einander in den krystallinischen Urgebirgsarten so überaus häufig begleiten. Sehr charakteristisch sind aber die feldspathartigen Mineralien von den Glimmern und glimmerartigen Mineralien dadurch verschieden, daß erstere niemals Wasser in ihre Mischung aufgenommen haben, was ohne Zweifel daher rührt, daß die in ihnen enthaltenen I und I atomigen Basen fast nur aus Alkalien bestehen, die dem Wasser keinen Zutritt gestatteten, während dasselbe von den talkerde- und eisenoxydulhaltigen Glimmern leichter aufgenommen werden mußte. — Die Formel der Glimmer von Miask, Monroe und Karosulik, und wahrscheinlich noch vieler anderer, ist, wie früher bereits erwähnt, die des Granat; die Formeln der Glimmer von Abborfors und Sala kommen der Granatformel nahe, indem sie dieselben Glieder wie diese, nur in einer anderen Combination, enthalten. Hieraus dürfte sich der Umstand erklären: warum Granaten in so vielen Glimmerschiefern eingewachsen vorkommen.

Endlich komme ich auf die schon zu Anfang dieser Ab-

einzudrängen vermag, der *mit ihm* (in gewisser Beziehung) *isomorphen Talkerde* hierdurch so zu sagen *den Weg bahnt*.

handlung aufgeworfene Frage zurück: warum, da doch Aspasiolith und Cordierit neben einander vorkommen, nicht auch Serpentin von Olivin begleitet wird?

Dafs das Wasser, so gut wie jede andere der betreffenden Basen, bei der Bildung des Aspasiolith und Serpentin (und überhaupt aller im Urgebirge als Gemengtheile vorkommenden wasserhaltigen Mineralien) vorhanden gewesen seyn mufs, wird nicht leicht in Zweifel gezogen werden können. Warum ist nun aber das Wasser *so durchgängig* von der Serpentinmasse aufgenommen worden, dafs auch kein noch so geringer Theil Olivin entstehen konnte, während der Cordierit nur *stellenweise* Wasser in sich aufnahm und dadurch zu Aspasiolith wurde? Zur Lösung dieser Frage müssen wir zuerst auf die Formeln der betreffenden Mineralien Rücksicht nehmen.

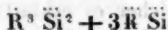
Olivin:



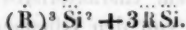
Serpentin:



Cordierit:



Aspasiolith:



Im Olivin sind drei Atome Talkerde nur an *ein* Atom Kieselerde, im Cordierit aber ist dieselbe Menge Talkerde an *zwei* Atome Kieselerde gebunden. Offenbar ist es nun leichter, dafs aus einer Verbindung der ersten Art (einem Drittel-Silicate) ein Theil der Base durch eine andere basische Substanz verdrängt wird, als aus einer Verbindung der anderen Art (einem Zweidrittel-Silicate). Also schon aus diesem Grunde mufste es dem Wasser leichter werden sich einen Eingang in den Olivin, als in den Cordierit zu verschaffen. Dafs aber das Wasser bei der Serpentinbildung wirklich einen Theil der Talkerde *verhindert* hat, sich an seiner Statt mit Kieselerde zu verbinden, geht daraus mit Gewifsheit hervor, dafs im Serpentin von Snarum ein Mineral (Hydrotalkit) in grofser Menge eingewachsen vorkommt, welches aus *Talkerde-Hydrat* und kohlensaurer Talkerde besteht. *Es kann daher bei der Serpentinbildung durchaus nicht an Talkerde gefehlt haben, und das Wasser von*

der Kieselerde, so zu sagen, aus Noth aufgenommen worden seyn: sondern das Wasser hat, vermöge seiner basischen Eigenschaft, wirklich einen Theil der Talkerde verdrängt, und dadurch jede Olivinbildung unmöglich gemacht. Einen solchen Einfluß konnte das Wasser auf die für dasselbe schwerer zugängliche Cordieritmasse nicht ausüben; sondern von dieser wurde es hauptsächlich nur da aufgenommen, wo es an Talkerde fehlte. Dafs letzteres in der That der Fall, oder dafs die Talkerde doch wenigstens in keinem Ueberschusse vorhanden war, wird dadurch erwiesen, dafs in der Begleitung des Aspasiolith und Cordierit weder freie Talkerde, noch ein talkerdehaltiges Mineral vorkommt, welches einen Theil seines Talkerdegehaltes hätte abtreten können. Im Anfange ihrer Bildung konnte es den Cordieritkrystallen natürlich am wenigsten an einer mit Talkerde gesättigten Cordieritmasse fehlen; bei der Vergrößerung der Krystalle aber mußte das Wasser die mangelnde Talkerde ersetzen. Deswegen besteht vorzugsweise der Kern derselben aus Cordierit und der ihrer Oberfläche näher gelegene Theil aus Aspasiolith.

Wenn Olivin, wie wir eben gesehen haben, bei Gegenwart von Wasser nicht entstehen kann, und Serpentin zu seiner Entstehung die Gegenwart des Wassers erfordert, so drängt sich der Schluß von selbst auf: dafs alle Gebirgsarten, in denen Olivin auftritt, bei ihrer Entstehung kein Wasser enthalten haben können, während dasselbe in denjenigen, welche Serpentin führen, nothwendigerweise vorhanden gewesen seyn muß. In der That sind auch die olivinführenden Gebirgsarten, sowohl durch ihren petrographischen Charakter, als durch ihre Stellung in der Reihe der geognostischen Formationen, scharf und vollständig von den serpentinführenden getrennt; erstere gehören zu den basaltischen Gesteinen und letztere zu den krystallinischen Urgebirgsarten.

### III. Die chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie; von Th. Scheerer in Christiania.

Die verschiedenen Verbindungen der Talkerde mit Kohlensäure und Wasser sind bekanntlich zeither in folgende sechs Abtheilungen gebracht worden: 1) Dreifach gewässerte Zweidrittel-kohlensaure Talkerde =  $\text{Mg}^3 \ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ , 2) Vierfach gewässerte Dreiviertel-kohlensaure Talkerde =  $\text{Mg}^4 \ddot{\text{C}}^3 + 4\text{H}$ , 3) Fünffach gewässerte Vierfünftel-kohlensaure Talkerde =  $\text{Mg}^5 \ddot{\text{C}}^4 + 5\text{H}$ , 4) Dreifach gewässerte Einfach-kohlensaure Talkerde =  $\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ , 5) Fünffach gewässerte Einfach-kohlensaure Talkerde =  $\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 5\text{H}$ , und 6) Magnesia alba, welche man als ein Gemenge aus mehreren der eben genannten Verbindungen, besonders aus  $\text{Mg}^4 \ddot{\text{C}}^3 + 4\text{H}$  und  $\text{Mg} \ddot{\text{C}} + 3\text{H}$ , betrachtete. Seitdem es aber bekannt ist, daß das Wasser in gewissen Fällen die Rolle einer Basis spielt, und zwar auf die Weise, daß 1 Atom Mg durch 3 Atome H ersetzt wird, muß die Frage entstehen, ob die chemische Constitution der sämtlichen wasserhaltigen Magnesia-Carbonate, von diesem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, nicht eine wesentlich andere Gestaltung erhält? Bei einer in diesem Sinne angestellten Nachforschung findet man, daß die gedachten Verbindungen, anstatt in obige sechs Klassen zu zerfallen (von denen die sechste Klasse überdies noch Verbindungen enthält, die sich unter keine gemeinschaftliche Formel bringen lassen), höchst einfach in zwei Gruppen gebracht werden können.

#### Erste Gruppe.

	$\ddot{\text{C}}$	Mg	H
1) Dreifach gewässerte Zweidrittel-kohlensaure Talkerde, nach Fritzsche	32,67	47,23	20,10
2) Magnesia alba, nach Kirwan	34	45	21
3) Magnesia alba, nach Klaproth	33	40	27



	Ö	Mg	H
4) Magnesia alba, nach Bucholz	32	33	35
5) Dreifach gewässerte Einfach-kohlensaure Talkerde, nach Soubeiran	31,50	29,58	38,29
6) Dieselbe Verbindung, nach Berzelius	31,5	29,6	38,9
7) Dieselbe Verbindung, nach Bucholz	30	30	40

Die relativen Sauerstoffmengen in diesen Verbindungen sind:

$$1) 23,73 : 18,28 : 17,87$$

$$2) 24,72 : 17,42 : 18,67$$

$$3) 23,99 : 15,48 : 24,03$$

$$4) 23,26 : 12,77 : 31,15$$

$$5) 22,90 : 11,45 : 34,60$$

$$6) 22,90 : 11,46 : 34,62$$

$$7) 21,81 : 11,61 : 35,56.$$

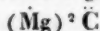
Betrachtet man nun sämmtliches in diesen Salzen enthaltene Wasser als basisches, so daß also 1 Atom Mg durch 3 Atome H äquivalirt wird, so verändern sich die angeführten Sauerstoffverhältnisse dergestalt, daß der Sauerstoff der Talkerde durch den dritten Theil des Sauerstoffs des Wassers vermehrt wird, also:

Ö	(Mg)
1) $23,73 : (18,28 + \frac{1}{3} \cdot 17,87) = 24,24$	
2) $24,72 : (17,42 + \frac{1}{3} \cdot 18,67) = 23,65$	
3) $23,99 : (15,48 + \frac{1}{3} \cdot 24,03) = 23,49$	
4) $23,26 : (12,77 + \frac{1}{3} \cdot 31,15) = 22,82$	
5) $22,90 : (11,45 + \frac{1}{3} \cdot 34,60) = 22,98$	
6) $22,90 : (11,46 + \frac{1}{3} \cdot 34,62) = 23,00$	
7) $21,81 : (11,61 + \frac{1}{3} \cdot 35,56) = 23,46.$	

Als Mittel aus diesen 7 Sauerstoffverhältnissen von Ö : (Mg) ergibt sich:

$$23,33 : 23,38.$$

Der Sauerstoffgehalt der Säure ist also genau gleich dem der Base, und folglich können diese anscheinend so verschieden zusammengesetzten Salze, deren Talkerdegehalt zwischen 47,23 und 30, und deren Wassergehalt zwischen 20,1 und 40 schwankt, unter der gemeinschaftlichen Formel:



begriffen, und mit dem gemeinsamen Namen: *Halb-kohlensaure Hydro-Magnesia* bezeichnet werden. — In Bezug auf die Ursachen, welche bewirkt haben, daß ein größerer oder geringerer Theil von Mg durch (H), d. h. durch 3H ersetzt worden ist, verdient bemerkt zu werden, daß das am meisten *wasserreiche* jener Salze bei einer *niederen Temperatur* (etwa zwischen 0° und 10° C.) dargestellt, das *wasserärmste* dagegen, unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln <sup>1)</sup>, bei *Siedhitze* gebildet wurde. Hierin liegt also ein Wink in Bezug auf die Möglichkeit, auch andere Magnesia-Salze mit veränderlichem Wassergehalt darzustellen.

## Zweite Gruppe.

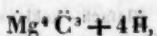
	Ü	Mg	H
1) Vierfach gewässerte Dreiviertel-kohlensaure Talkerde, nach Trolle-Wachtmeister	37,66	43,39	18,95
2) Dieselbe Verbindung, nach Berzelius	35,70	44,58	19,72
3) Dieselbe Verbindung, nach v. Kobell	36,13	44,12	19,75
4) Magnesia alba, nach Berzelius	36,47	43,16	20,37
5) Fünffach gewässerte Vierfüntel-kohlensaure Talkerde, nach Berzelius	36,4	43,2	20,4
6) Dieselbe Verbindung, nach Berzelius	36,5	42,8	20,7
7) Magnesia alba, nach Berzelius	37,00	42,24	20,76
8) Magnesia alba, nach Butini	36	43	21
9) Fünffach gewässerte Vierfüntel-kohlensaure Talkerde, nach Fritzsche	36,22	42,10	21,68
10) Magnesia alba, nach Bucholz	35	42	23

Diese von den genannten Chemikern gefundenen Zusammensetzungen entsprechen folgenden Sauerstoff-Portionen:

1)	27,38	: 16,80	: 16,85
2)	25,92	: 17,26	: 17,53
3)	26,27	: 17,08	: 17,56
4)	26,51	: 16,70	: 18,13
5)	26,46	: 16,72	: 18,13
6)	26,53	: 16,57	: 18,42
7)	26,90	: 16,35	: 18,48
8)	26,17	: 16,64	: 18,67
9)	26,33	: 16,29	: 19,30
10)	25,44	: 16,26	: 20,47
<hr/>			
Im Mittel 26,39 : 16,67 : 18,35.			

1) S. L. Gmelin's Handbuch der Chemie, neueste Auflage, Bd. 2, S. 224.

Dies nähert sich der Formel:



nach welcher das Sauerstoffverhältniß seyn sollte:

$$26,39 : 17,59 : 17,59.$$

Es scheint also, daß das Wasser in den Magnesia-Carbonaten von dieser Zusammensetzung entweder gar nicht als basischer Bestandtheil auftritt, oder doch nur in geringer Menge; letzteres dürfte vielleicht in einigen der zuletzt angeführten jener zehn Salze der Fall seyn. So z. B. ist in dem Salze No. 9 das Sauerstoffverhältniß:

$$26,33 : 16,29 : 19,30,$$

während es seyn sollte:

$$26,33 : 17,56 : 17,56.$$

Möglicherweise sind daher in dieser Verbindung 1,27 Mg (nämlich  $17,56 \div 16,29$ ) durch 1,74 H (nämlich  $19,30 \div 17,56$ ) ersetzt, was genau in dem erforderlichen Verhältnisse steht. — Fragt man, woher es komme, daß in der vierfach gewässerten Dreiviertel-kohlensauren Talkerde wenig oder gar keine Talkerde durch basisches Wasser ersetzt ist, so kann die Antwort sich auf folgende zwei Umstände stützen: 1) wurden die angeführten zehn Salze sämmtlich bei *Siedhitze* dargestellt, und 2) muß es (aus Gründen, wie sie, in Bezug auf ähnliche Verhältnisse zwischen Aspasolith und Serpentin, in meiner vorhergehenden Abhandlung angegeben wurden) offenbar schwerer seyn, daß sich das Wasser in ein *Dreiviertel*-Carbonat als in ein *Halb*-Carbonat Eingang verschafft und einen Theil der Talkerde daraus verdrängt.

Außer den im Ganzen angeführten siebzehn wasserhaltigen Magnesia-Carbonaten, welche sich in die zwei gedachten Gruppen bringen lassen, sind noch fünf andere analysirt worden, von denen jedoch das eine hier nicht in Betracht kommen kann, da es vor der Zerlegung (durch Dalton) bei 100° C. getrocknet wurde. Die übrigen vier haben folgende Zusammensetzung:

	Ĉ	Mg	H
1) Fünffach gewässerte Einfach - kohlensaure Talkerde, nach Fritzsche	25,39	23,70	50,91
2) Magnesia alba, nach Bergmann	25	43	30
3) Magnesia alba, nach Berzelius	30,25	36,40	33,35
4) Magnesia alba, nach Fourcroy	48	40	12

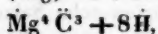
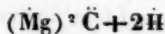
Die entsprechenden Sauerstoff-Proportionen sind:

	Ĉ	Mg	H
1) 18,46 :	9,18	45,31	
2) 16,87 :	17,42	26,89	
3) 21,99 :	14,09	29,64	
4) 34,89 :	15,48	10,68,	

und die daraus sich ergebenden Formeln:

- 1)  $(\text{Mg})^2 \text{Ĉ} + 2 \text{H}$
- 2)  $(\text{Mg})^2 \text{Ĉ} + 3 \text{H}$  oder  $(\text{Mg})^3 \text{Ĉ}$
- 3)  $\text{Mg}^4 \text{Ĉ}^3 + 8 \text{H}$
- 4)  $3(\text{Mg}) \text{Ĉ} + \text{H}$ .

Die wirkliche Existenz des zweiten und vierten dieser Salze muß wohl, bis sie durch genauere Untersuchungen bewiesen wird, dahingestellt bleiben. Mit hinreichender Sicherheit ergeben sich also nur die beiden Verbindungen:



deren Sauerstoffverhältnisse

gefunden wurden:

Ĉ	(Mg)	H
18,46	18,46	17,47

Ĉ	Mg	H
21,99	14,09	29,64

seyn sollten:

Ĉ	(Mg)	H
18,46	18,46	18,46

Ĉ	Mg	H
21,99	14,66	29,32.

Die Verbindung  $(\text{Mg})^2 \text{Ĉ} + 2 \text{H}$  wurde durch kalte Fällung von Bittersalz mittelst kohlensauren Alkalis, bei Ueberschuß von Bittersalz, erhalten; die Verbindung  $\text{Mg}^4 \text{Ĉ}^3 + 8 \text{H}$  durch Verdunstung einer concentrirten Auflösung von kohlensaurer Talkerde in wässriger Kohlensäure bei einer dem Gefrierpunkte nahe liegenden Temperatur.

Als Haupt-Resultat dieser Betrachtungen ergibt sich

Folgendes. Sämmtliche bisher analysirte wasserhaltige Magnesia-Carbonate zerfallen, vom Gesichtspunkte der polymeren Isomorphie betrachtet, in zwei Gruppen, nämlich in 1) *Halb-kohlensaure Hydro-Magnesia* und 2) *Vierfach gewässerte Dreiviertel-kohlensaure (Hydro-?) Magnesia*. Die Salze der ersten Gruppe werden im Allgemeinen bei kalter, und die der zweiten Gruppe bei heißer Fällung erhalten. Unter ganz besonderen Umständen, welche vorzugsweise durch eine niedrige Temperatur bedingt zu werden scheinen, vermögen die Verbindungen der ersten Gruppe 2 Atome, und die der zweiten noch 4 Atome (im Ganzen also 8 Atome) Krystallisations-Wasser aufzunehmen.

---

#### IV. *Bemerkung über das Hydrat des kohlensauren Kalkes; von Th. Scheerer in Christiania.*

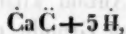
---

**Z**u Anfang dieses Frühjahrs machte mich Herr Professor Boeck auf eine große Anzahl kleiner Krystalle aufmerksam, welche sich auf dem Grunde eines Baches abgesetzt hatten. Durch nähere Untersuchung ergab sich, daß diese Krystalle, einige zufällige Verunreinigungen abgerechnet, aus kohlensaurem Kalk und Wasser bestanden. Nachdem eine Quantität derselben durch Auspressen zwischen Fließpapier (durch Trocknen bei erhöhter Temperatur zersetzen sie sich sehr leicht) so viel als möglich von adhären-der Feuchtigkeit befreit worden war, wurde sie bis zum schwachen Glühen erhitzt, und erlitt dabei einen Verlust von etwa 48 Procent. Das Rückständige war kohlensaurer Kalk, geschwärzt durch etwas Kohle, von beigemengter organischer Substanz herrührend <sup>1)</sup>. Der kohlensaure Kalk enthielt, aufser jener kleinen Quantität Kohle, 1,07 Procent fremde organische Bestandtheile, hauptsächlich Kieselerde,

1) In dem erwähnten Bache lagen viele Holzstücke, welche ganz mit jenen Krystallen inkrustirt waren.

**Thonerde und Eisenoxyd.** Die Krystallform dieses gewässerten kohlensauren Kalkes vermochte ich nicht genau zu bestimmen, da die Krystalle einerseits zu dendritischen Gestalten gruppirt waren, und andererseits bei dem nothwendigen Manipuliren sehr schnell decomponirt wurden. Inzwischen ließen sie sich doch deutlich als Rhomboëder erkennen. — Als ich, ein Paar Wochen später, eine zweite Partie dieser Krystalle holen wollte, waren sie alle verschwunden, und an ihrer Stelle lag ein feinkörnig krystalinischer Schlamm, aus gewöhnlichem kohlensauren Kalke (ohne Krystall-Wasser) bestehend. In der Zwischenzeit hatte nämlich die Lufttemperatur, und also auch die Temperatur des Baches, bedeutend zugenommen; und überdies war der Bach noch den Strahlen der Mittagssonne ausgesetzt.

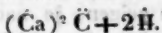
Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß das hier in Rede stehende Kalksalz dasselbe ist, welches schon Pelouze und der Fürst von Salm-Horstmar untersucht haben, nämlich: Fünffach gewässerter Einfach-kohlensaurer Kalk:



mit welcher Formel besonders die Analyse von Pelouze, welche 52,92 Procent kohlensauren Kalk und 47,08 Procent Wasser ergab, sehr nahe übereinstimmt. Pelouze erhielt das von ihm untersuchte Salz aus einer Auflösung von Kalk in zuckerhaltigem Wasser, welche einige Monate der Einwirkung der kalten Winterluft ausgesetzt wurde. Die Krystalle, welche der Fürst von Salm-Horstmar untersuchte, hatten sich in einer metallenen Pumpenröhre aus dem Brunnenwasser abgesetzt.

Die angeführte Formel, deren Richtigkeit in Betreff der procentischen Zusammensetzung, welche sie repräsentirt, nicht zu bezweifeln ist, bietet eben keine symmetrischen Verhältnisse dar. Nehmen wir an, daß von den 5 Atomen Wasser 3 Atome als *basisches Wasser*, also als ( $\text{H}$ ), vorhanden sind, so verändert sich diese Formel zu:

$\text{Ca}^2 \ddot{\text{C}} + (\text{H})^2 \ddot{\text{C}} + 4\text{H}$ ,  
welches man auch schreiben kann:



In diesem Falle ist also ein Theil (wie es scheint, genau die Hälfte) der Kalkerde durch basisches Wasser ersetzt. Da letzteres isomorph mit der Talkerde ist, und da wiederum kohlensaurer Talk durch kohlensauen Kalk ersetzt werden kann, so muß auch kohlensaures basisches Wasser kohlensauen Kalk ersetzen können. Dafs jene 3 Atome Wasser in der That *eine andere Rolle spielen*, als die übrigen 2 Atome, welche für wirkliches Krystallisations-Wasser angenommen wurden, geht aus einem interessanten Versuche von Pelouze hervor. Als derselbe nämlich die Krystalle des gewässerten kohlensauren Kalkes mit kochendem absoluten Alkohol übergofs, wurden denselben dadurch 2 Atome Wasser entzogen, während 3 Atome zurückblieben. (S. d. Ann. Bd. 24, S. 575.)

#### V. Ueber die Zusammensetzung einiger phosphorsauren Salze; von C. Rammelsberg.

Schon bei einer früheren Gelegenheit <sup>1)</sup> habe ich Versuche über die Zusammensetzung einer Reihe natürlicher und künstlich dargestellter Phosphate mitgetheilt, insbesondere von Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Thonerde-Lithion, Natron-Lithion, von Eisenoxyd-Oxydul und Eisenoxyd.

Bei einer Fortsetzung dieser Versuche war es allein die Aufgabe, zu ermitteln, welche Zusammensetzung die Niederschläge haben, die durch das gewöhnliche *phosphorsaure Natron*,  $(\text{Na}^2, \text{H}) \text{P}$ , in den Auflösungen gewisser Erd- und Metallsalze hervorgebracht werden, ob die entstehende Verbindung, wie diefs bei den Silbersalzen zuerst bemerkt wurde, stets 3 Atome wirklicher Basis enthält,

1) Diese Annalen, Bd. 64, S. 251, 405; Bd. 66, S. 79.

oder ob 1 Atom derselben, gleichwie im Natronsalze, durch Wasser ersetzt bleibt; überhaupt, welche Verschiedenheiten jene Niederschläge zeigen, je nachdem bei ihrer Darstellung das Natronsalz zu einem Ueberschuß des anderen Salzes, oder umgekehrt gebracht wird. Frühere Versuche von Berzelius und Mitscherlich haben diesen Gegenstand bereits berührt.

#### Phosphorsaurer Baryt.

Wird in eine Auflösung von Chlorbaryum phosphorsaures Natron getröpfelt, so daß ersteres im Ueberschuß bleibt, so ist der Niederschlag nach Berzelius *zweibasisch*, d. h. er enthält 2 Atome Ba gegen 1 Atom  $\ddot{\text{P}}'$ ). Umgekehrt entsteht nach Demselben ein basisches Salz, indem die Flüssigkeit sauer wird. Die Zusammensetzung des letzteren wird nicht besonders angegeben <sup>2)</sup>).

Chodnew hingegen behauptet, beide Bereitungsweisen führten zu dem nämlichen Resultat, der Niederschlag sei stets zweibasisch, und enthalte 1 Atom Wasser, welches bei 300° C. noch nicht entweiche, so daß er als  $(\text{Ba}^2, \text{H}) \ddot{\text{P}}$  betrachtet werden müsse. Er giebt ferner an, dieses Salz bilde mikroskopische Krystalle, deren Form verschieden sei, je nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze gefällt wurde <sup>3)</sup>).

Berzelius bemerkt hierzu, daß es wohl darauf ankomme, wie lange man die Fällung fortsetzt, denn wenn man das Chlorbaryum als Fällungsmittel benutzt, es aber allmähig bis zum Ueberschuß hinzufügt, so könne das Resultat wohl dasselbe werden, als wenn man umgekehrt verfare <sup>4)</sup>).

Meine

- 1) Die Ausdrücke zwei- und dreibasisch mögen der Kürze wegen hier immer Salze mit 2 oder 3 Atomen Metalloxyd bezeichnen.
- 2) Lehrbuch, dritte Auflage. IV, 243.
- 3) Journal für prakt. Chemie. Bd. 29, S. 201.
- 4) Jahresbericht 24, S. 201.



Meine Versuche über diesen Gegenstand sind folgende:

- I. Chlorbaryum und phosphorsaures Natron wurden zu gleichen Mengen, d. h. in dem Verhältniß von 3 Atomen des ersteren und 1 Atom des letzteren, abgewogen, und in die Auflösung des Barytsalzes zwei Drittel der Auflösung des Natronsalzes geträpfelt. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser ausgesüßt. Das Filtrat enthielt viel Baryt, keine Phosphorsäure, und zeigte neutrale Reaction.

3,137 Grm. des Niederschlags, an warmer Luft getrocknet, verloren bis 200° nichts am Gewicht. Beim Glühen gingen 0,134 Wasser verloren. Der Rest, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gab 3,136 schwefelsauren Baryt = 2,05815 Baryt. Für 100 Theile:

	Versuch.	Atom.	Rechnung.
Wasser	4,27	1	3,86
Baryt	65,59	2	65,57
Phosphorsäure		1	30,57
			100.

Formel:  $(\text{Ba}^2, \text{H}) \text{P}$ . Die Auflösung des Salzes in Salpetersäure, mit Ammoniak neutralisirt, fällt Silber-salze rein gelb. Es entsteht, indem 2 Atome Barytsalz sich mit 1 Atom Natronsalz zersetzen.

- II. In eine heiße Auflösung von 2 Th. Natronsalz (2 Atome) wurde 1 Th. Barytsalz (3 Atome) geträpfelt. Das Filtrat reagirte alkalisch. Der Niederschlag wurde, wie vorher, untersucht.

2,866 Grm. verloren beim Glühen 0,115 = 4,01 p. C. und gaben 2,867 schwefelsauren Baryt = 1,8816 Baryt = 65,65 p. C.

Der Niederschlag war mithin identisch mit I.

- III. Der letzte Versuch wurde in der Art wiederholt, daß in ein sehr großes Uebermaafs von phosphorsaurem Natron nur sehr wenig Chlorbarium eingetröpfelt wurde. Allein das Resultat war ganz dasselbe. Der Niederschlag lieferte auf 4 p. C. Wasser 66,38 p. C. Baryt, zum Beweise, daß das basische Wasseratom des Na-

tronsalzes auch in das Barytsalz übergeht, so dafs keine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeiten erfolgen kann.

IV. Es wurde ganz wie in I. verfahren, die Barytauflösung war aber mit Ammoniak vermischt, ehe das Natronsalz hinzukam. Der Niederschlag wurde, gegen den Luftzutritt geschützt, ausgewaschen.

4,571 Grm. verloren bis 200° 0,031, beim Glühen 0,137. Der Rest gab 5,12 schwefelsauren Baryt = 3,36025 Baryt.

	Versuch.	Atom.	Rechnung.
Wasser	3,00	1	2,90
Baryt	73,51	3	74,07
Phosphorsäure		1	23,03
			<hr/> 100.

Dieses Salz ist also  $\text{Ba}^3 \text{P} + \text{H}$ , und besteht im wasserfreien Zustande aus 76,29 Ba und 23,71 P.

Berzelius digerirte ( $\text{Ba}^2, \text{H}$ ) P mit Ammoniak, und fand in dem Producte 72,93 p. C. Baryt gegen 27,07 Phosphorsäure <sup>1)</sup>).

#### Phosphorsaures Manganoxydul.

Versuche über die Zusammensetzung dieses Salzes scheinen zu fehlen.

- I. In eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul wurde so viel phosphorsaures Natron geträpfelt, dafs auf 6 Atome von jenem weniger als 1 Atom von letzterem kam.
- II. Derselbe Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dafs die Flüssigkeiten kochendheifs vermischt wurden. Das manganreiche Filtrat war sauer.
- III. In phosphorsaures Natron wurde schwefelsaures Manganoxydul geträpfelt, etwa 4 Atome von jenem gegen 3 Atome von diesem.

Die Niederschläge hatten äußerlich fast dasselbe An-

1) Ann. Chim. Phys. T. XXI. p. 114.

sehen, der heiß gefällte war minder krystallinisch als die übrigen.

I. 1,702 verloren beim Glühen 0,286 Wasser. Der Rest wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat gefällt, das Schwefelmangan wieder in Säure aufgelöst und mit kohlensaurem Natron abgeschieden, gab 0,945 geglühtes Oxydoxydul = 0,87889 Oxydul.

II. 1,649 verloren bei 250° 0,069, beim Glühen 0,257, und lieferten 0,9 Oxydoxydul = 0,8374 Oxydul.

III. a) 2,799 verloren bei 230° 0,096, beim Glühen 0,427. Der Rest, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gab 1,571 Oxydoxydul = 1,4617 Oxydul.

b) 0,959 desselben Präparats verloren bei 200° 3,86 p. C., beim Glühen 15,01 p. C. Wasser.

In 100 folglich:

	I.	II.	III. <sup>a</sup>	III. <sup>b</sup>
Wasser	16,80	15,59	15,25	15,01
Manganoxydul	51,63	50,78	52,20	—

Dies giebt  $Mn^3 P + 4 H$ , wonach das Salz enthalten müßte:

Wasser	16,79
Manganoxydul	49,92
Phosphorsäure	33,29
	<u>100.</u>

Der Mehrgehalt an Basis nach den Analysen liegt in einem geringen Rückhalt an Phosphorsäure, welche, wie ich mehrfach bemerkte, durch einmaliges Glühen des Salzes mit kohlensaurem Natron nicht vollständig abgeschieden wird.

Wenn das Salz bei 200 — 250° nach II. 4,19, nach III. a 3,43 und nach III. b 3,86 p. C. Wasser verliert, so entspricht dies 1 Atom desselben.

Das zweibasische Salz hatte sich also in keinem Fall gebildet.

#### Phosphorsaures Nickeloxyd.

Auch über die Zusammensetzung dieses Salzes fehlt es

an Versuchen. Gewöhnlich betrachtet man das durch doppelte Zersetzung erhaltene als zweibasisch.

I. In einen großen Ueberschuß von schwefelsaurem Nickeloxyd wurde Natronsalz getröpfelt.

II. Das Filtrat von I. wurde von Neuem mit dem Natronsalz vermischt, so daß aber noch Nickel aufgelöst blieb.

III. In überschüssiges phosphorsaures Natron wurde Nickel-  
salz getröpfelt, so daß das Filtrat farblos und frei von  
Nickel blieb.

IV. Der Versuch wurde wiederholt, und bei größerer Menge  
des Natronsalzes noch wenig Nickel-  
salz angewandt.

Die Analyse geschah durch Schmelzen des lufttrocknen und dann geglühten Salzes mit kohlensaurem Natron und Auslaugen mit Wasser.

I. 1,268 verloren beim Glühen 0,324, und gaben 0,564 Oxyd.

II. 1,08 verloren 0,283, und gaben 0,475 Oxyd.

III. 1,159 verloren 0,329, und gaben 0,514 Oxyd.

IV. 1,245 verloren 0,323, und gaben 0,563 Oxyd.

Oder in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Wasser	25,55	26,20	28,39	25,94
Nickeloxyd	44,95	44,00	44,35	45,22

Dies führt zu der Formel  $\text{Ni}^3 \text{P} + 7 \text{H}$ , welche verlangt:

Wasser 25,50

Nickeloxyd 45,62

Phosphorsäure 28,88

100.

Das wasserfreie Salz ist nach dem Glühen schwach gesintert und von gelber Farbe.

Also auch beim Nickel hatte sich niemals das zweibasische Salz gebildet.

#### Phosphorsaures Kupferoxyd.

Daß beim Kupfer sich sowohl das zwei- wie das dreibasische Salz durch phosphorsaures Natron darstellen lasse, ergibt sich aus den Versuchen von Mitscherlich und

H. Rose. Der Erstere fand, daß ein Kupfersalz, mit zweibasischem phosphorsauren Natron oder dem entsprechenden Ammoniaksalze vermischt,  $\text{Cu}^3\ddot{\text{P}}$  liefert, während die Flüssigkeit sauer wird. H. Rose hingegen stellte ein Phosphorkupfer,  $\text{Cu}^3\text{P}$ , durch Reduction von einem Phosphat dar, welches aus schwefelsaurem Kupferoxyd und phosphorsaurem Natron bereitet war, und also  $\text{Cu}^2, \ddot{\text{P}}$  gewesen seyn muß.

- I. Zu einer großen Menge schwefelsaurer Kupferauflösung wurde eine bei weitem unzureichende Menge phosphorsauren Natrons tropfenweise hinzugesetzt. Das Filtrat war stark sauer, und zeigte einen bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure, nachdem aus einer Probe das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden war.
- II. Zu dem Filtrat von I. wurde von Neuem phosphorsaures Natron gesetzt, so daß aber die Flüssigkeit noch immer einen Ueberschuß an Kupfer behielt.
- III. In eine heiße Auflösung von phosphorsaurem Natron wurde Kupferauflösung geträpfelt, so daß auf 2 Atome von jenem etwa 3 Atome von letzterem kamen. Das Filtrat war farblos, reagirte stark sauer, enthielt Phosphorsäure, fällte aber Kupfersalze nicht.

Die Analyse geschah wie beim Nickelsalze.

- I. 0,809 des lufttrocknen Salzes verloren beim Glühen 0,091. Der Rest gab 0,445 Kupferoxyd. Oder in 100 Theilen:

Wasser	11,24
Kupferoxyd	55,01.

Dies führt zu der Formel  $\text{Cu}^3\ddot{\text{P}} + 3\text{H}$ , welche giebt:

Wasser	12,42
Kupferoxyd	54,74
Phosphorsäure	32,84
	<hr/> 100.

- II. 0,991 verloren beim Glühen 0,104, und gaben 0,53 Oxyd; d. h. in 100 Theilen:

Wasser	10,49
Kupferoxyd	53,46,

was der Formel  $\text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ} + 7\text{H}$ , oder  $(2\text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ} + \text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ}) + 7\text{H}$  entspricht, welche verlangt:

Wasser	9,60
Kupferoxyd	53,37
Phosphorsäure	36,03
	<hr/> 100.

Es ist dießs Verhalten also analog dem der Kalksalze, bei denen eine ähnliche Verbindung existirt.

Wenn man das Salz I. darzustellen versucht, so erhält man leicht diese Verbindung. Denn Proben der Art gaben im geglühten Zustande 56,45 und 57,07 p. C. Basis, während die Formel von II. 59,7 p. C. derselben liefert.

III. 2,232 verloren beim Glühen 0,155, und gaben 1,005 Oxyd. Oder in 100 Theilen:

Wasser	6,95
Kupferoxyd	45,02.

Die Formel  $\text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ} + 3\text{H}$ ,  $= (2\text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ} + \text{Cu}^{\circ}\text{P}^{\circ}) + 3\text{H}$ , verlangt:

Wasser	6,14
Kupferoxyd	45,12
Phosphorsäure	48,74
	<hr/> 100.

Im wasserfreien Zustande besteht dießs Salz aus:

	Versuch.	Rechnung.
Kupferoxyd	48,2	48,08
Phosphorsäure		51,92.

Es ist auffallend, daßs diese Verbindung noch weniger als zweibasisch ist.

Diese Phosphate sind übrigens selbst in Essigsäure auflöslich, von Kali werden sie beim Erhitzen, jedoch niemals ganz vollständig, zersetzt.

#### Phosphorsaures Chromoxyd.

Setzt man zu einer Auflösung von Chromkalialaun tropfenweise etwas phosphorsaures Natron, so entsteht ein

voluminöser Niederschlag, der beim Stehen eine dunkel violette Farbe und deutlich krystallinische Beschaffenheit annimmt. (I.)

Wird zu dem noch viel Chrom enthaltenden Filtrat von Neuem Natronsalz gesetzt, so erzeugt sich ein ähnlicher, jedoch hellerer und weniger grobkrySTALLINISCHER Niederschlag. (II.)

Die Analyse des phosphorsauren Chromoxyds hat einige Schwierigkeiten. Die Verbindung wurde nach dem Glühen mit kohlensaurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, wobei der größte Theil des Chromoxyds zurückbleibt; die Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure sauer gemacht, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium zur Abscheidung der Phosphorsäure behandelt. Das Filtrat endlich gab nach der Reduction durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und Fällung mittelst Ammoniak den Rest des Chromoxyds.

I. 0,968 verloren bei 150° 0,264, und nahmen eine schöne grüne Farbe an; beim Glühen betrug der Verlust 0,41, und das entwässerte Salz war schwarz, zu Pulver zerrieben schwarzbraun. Sie gaben 0,301 Chromoxyd. Die Phosphorsäure wurde nicht bestimmt.

II. 1,813 verloren beim Glühen 0,775. Sie lieferten 0,966  $\text{Ca}^3 \text{P} = 0,503$  Phosphorsäure. Das Chromoxyd wurde nicht genau bestimmt.

	I.	II.
Wasser	42,35	42,75
Chromoxyd	31,16	—
Phosphorsäure	—	27,74.

Demnach waren beide Niederschläge  $= \ddot{\text{Cr}}\ddot{\text{P}} + 12\text{H}$ ,  
enthaltend:

Wasser	42,19
Chromoxyd	29,91
Phosphorsäure	27,90
	<hr/> 100.

Das Filtrat von II., von Neuem mit phosphorsau-  
rem Natron gefällt, gab ein Salz von ähnlichem Aussehen.

(III.) Endlich wurde die Flüssigkeit, welche ziemlich sauer geworden war, noch mit Ammoniak neutralisirt, wodurch ein Niederschlag (IV.) erhalten wurde.

Die Analyse von III., und die Wasserbestimmung in IV. gaben für 100 Theile:

	III.	IV.
Wasser	38,31	37,49
Chromoxyd	32,25	

Beide Proben gehören folglich einem Salze an, welches 2 Atome Wasser weniger enthält als das erste; denn  $\text{CrP} + 10\text{H}$  erfordert:

Wasser	37,83
Chromoxyd	32,17
Phosphorsäure	30,00
	<u>100.</u>

Setzt man zu einer Auflösung von phosphorsaurem Natron tropfenweise etwas Chromalaun, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag, von dem ein Theil leicht durchs Filtrum geht und das Filtrat trübt, welches erst nach längerem Stehen farblos erscheint. Jene Fällung ist  $\text{CrP} + 6\text{H}$ ; denn 1,057 gaben 0,298 Wasser, 0,405 Chromoxyd, und 0,3677 Phosphorsäure, oder für 100 Theile:

	Versuch.	Rechnung.
Wasser	28,20	26,74
Chromoxyd	38,31	37,91
Phosphorsäure	34,80	35,35
	<u>101,31</u>	<u>100.</u>

Das Atomgewicht des Chroms ist immer = 328,39 genommen.



VI. *Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs in krankhaft verändertem Harn, nebst einigen nachträglichen Bemerkungen über seine Bestimmung im normalen Harn;*  
 von W. Heintz.

Nachdem mein Aufsatz »über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs,« welcher sich in Poggendorff's Annalen, Band 66, S. 114, findet, gedruckt worden war, fand ich zufällig in meinem Journal die Resultate eines Versuchs notirt, welche ich bei Ausarbeitung jenes Aufsatzes übersehen hatte, und der gegen die Schlüsse, welche ich aus diesen Versuchen zu ziehen mich für berechtigt hielt, zu zeugen schien. Ich habe nämlich an dem angeführten Orte Versuche beschrieben, bei welchen Harn mit Schwefelsäure erhitzt wurde, um den darin enthaltenen Harnstoff vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen, und zwar in einem Apparate, der geeignet war, sowohl das dadurch erzeugte Ammoniak zu bestimmen, als die entwickelte Kohlensäure frei von allen sie etwa verunreinigenden Stoffen aufzufangen. Ich zeigte, daß in neun Fällen die Menge der beiden so gewonnenen Stoffe im Verhältniß ihrer Atomgewichte stand, nur in einem einzigen Falle war die Menge der Kohlensäure zu groß ausgefallen. Ich schrieb dies einem nicht bemerkten Fehler des Versuches zu. Jetzt aber fand ich einen zweiten solchen Fall in meinem Journal notirt, der mir beim Niederschreiben meines Aufsatzes entgangen war. Dies machte mich von Neuem zweifelhaft, ob die Schlüsse, die ich aus jenem Uebereinstimmen der Menge Kohlensäure und Ammoniak, welche in den erwähnten neun Versuchen erhalten waren, ziehen zu dürfen glaubte, nicht doch noch zu gewagt seien, die nämlich, daß nur in dem einzigen Falle einer der anderen im Harn enthaltenen Stoffe auch bei Einwirkung von Schwefelsäure Ammoniak

bilden könne, wenn er zugleich so viel Kohlensäure bildet, dafs beide im Verhältnifs ihrer Atomgewichte stehen.

Der oben erwähnte Versuch hatte folgende Resultate ergeben:

7,1875 Grm. Harn gaben mit Schwefelsäure bei  $190^{\circ}$  C. erhitzt, und in der Art, wie es in meinem frühern Aufsatze <sup>1)</sup> beschrieben ist, weiter behandelt, 0,0916 Grm. Kohlensäure und 0,4093 Grm. oder 56,95 p. m. Platin. 22,408 Grm. Harn unmittelbar mit Platinchlorid, absolutem Alkohol und Aether gefällt, gaben 0,1558 Grm. oder 6,95 p. m. Platin. Die Menge Platin, welche dem in 1000 Theilen enthaltenen Harnstoff entspricht, betrug also 50,00 p. m. Hieraus findet man 15,24 p. m. Harnstoff. Aus der obigen Menge Kohlensäure berechnet man dagegen 17,15 p. m. Harnstoff.

Diese Differenz von mehr als 2 p. m. war es, welche die Befürchtung in mir rege machte, es möchte noch ein Fehler diesen Versuchsmethoden anhaften, welcher die Resultate sämmtlicher Versuche unsicher machte.

Da der Fehler in den beiden, nicht mit der Theorie übereinstimmenden Versuchen nach der Richtung eines Kohlensäureüberschusses lag, so vermuthete ich, es möchte die Ursache dieser Differenzen in einem zufällig nicht bemerkten gröfseren Kohlensäuregehalt, des untersuchten Harns gelegen haben. In der That fand ich bei sorgfältigen Versuchen, dafs frischer Morgenharn zuweilen, wenn er mit Schwefelsäurehydrat versetzt und etwas erhitzt wurde, eine geringe Entwicklung von Gasblasen bemerken liefs, in anderen Fällen aber nicht, oder nur in aufserordentlich geringem Grade. Da hierdurch meine Vermuthung bestätigt zu werden schien, so wiederholte ich jenen meinen Versuch noch zwei Mal, doch so, dafs ehe die Röhren, welche die Salzsäure und schweflichte Säure aufnehmen sollten, an die Retorte angelegt wurden, der Harn in derselben in einem Strome von atmosphärischer Luft aufgeköcht wurde. So erhielt ich in zwei Versuchen folgende Zahlen:

1) Poggendorff's Annal. Bd. 66, S. 149.

7,419 Grm. Morgenharn gaben 0,121 Grm. Kohlensäure, und 0,604 Grm. oder 81,41 p. m. Platin. 21,9805 Grm. desselben Harns gaben, frisch gefällt, 0,1562 Grm. Platin oder 7,11 p. m. Das dem Harnstoff entsprechende Platin betrug also  $81,41 - 7,11 \text{ p. m.} = 74,30 \text{ p. m.}$ , d. h. es waren 22,60 p. m. Harnstoff in dem angewendeten Harn enthalten. Der oben gefundenen Menge Kohlensäure entsprechen 22,24 p. m. Harnstoff.

In einem zweiten Versuch gaben 6,3575 Grm. eines anderen Morgenharns 0,0598 Grm. Kohlensäure, und 0,3087 Grm. oder 48,56 p. m. Platin. 12,9225 Grm. desselben Harns lieferten, frisch gefällt, 0,0785 Grm. Platin oder 6,08 p. m. Dem Harnstoff entsprechend wurden also gefunden 42,48 p. m. Platin, und dies entspricht 12,92 p. m. Harnstoff. Aus der oben gefundenen Menge Kohlensäure würde man 12,83 p. m. Harnstoff berechnen.

	I.	II.
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	22,24	12,92
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	22,60	12,83.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der Theorie ist so vollkommen, daß ich nicht zweifle, daß die Abweichungen, welche bei zwei Versuchen sich ergeben hatten, nur durch jenen nicht bemerkten Kohlensäuregehalt des Harns zu erklären sind.

Noch ein anderer Zweifel der Güte, der von mir empfohlenen Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, ist mir durch die Arbeit von Scherer, über die Extractivstoffe des Harns <sup>1)</sup> aufgestoßen. Derselbe hat nämlich untersucht, wie sich der, durch basisch essigsäures Bleioxyd aus dem Harn fällbare Stoff, gegen Schwefelsäure in der Wärme verhält. Er fand, daß 100 Theile desselben eine 3,91 p. C. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak lieferten, was bei Anwesenheit von 100 Theilen dieses Extractivstoffs, einen Fehler von 8,38 Theilen in der

1) *Annales de Chemie et de Pharmacie*, Vol. 57, p. 193.

Harnstoffbestimmung ausmachen würde. Allein es kommt hier nicht darauf an zu bestimmen, wie viel des Stickstoffs aus 100 Theilen dieses Extractivstoffs durch concentrirte Schwefelsäure in Ammoniak umgewandelt wird, sondern darauf, ob die Menge des *im Harn enthaltenen Extractivstoffs, im Verhältniß zu der darin enthaltenen Menge Harnstoff*, so groß ist, daß das daraus beim Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltene Ammoniak einen wesentlichen Fehler in die Bestimmung des Harnstoffs, nach meiner Methode, bringen kann.

Um dies zu untersuchen hatte ich schon früher einige Versuche angestellt, die ich auch in meinem früheren Aufsatz, Seite 140 und folgende, angegeben habe. Ich fand, daß der Extractivstoff, welcher aus 1000 Theilen Harn durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde, und aus dieser Verbindung durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden werden konnte, bei jener Behandlung so viel Platin lieferte, daß dadurch ein Fehler von 0,18; 0,16; 0,11; 0,15 p. m. in der Harnstoffbestimmung erzeugt wäre. Dieser Fehler ist sehr unbedeutend. Obgleich er aber der Güte der Methode, den Harnstoff zu bestimmen, keinen Eintrag thun kann, so glaubte ich doch außerdem diese Ammoniakerkzeugung, wenigstens zum Theil, einem Gehalt des Extractes an Harnsäure zuschreiben zu dürfen, welche mittelst basisch essigsauren Bleioxyds vollständig gefällt werde, und, wenn der Niederschlag in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, in Wasser, wenn auch nur in sehr geringer Menge, sich auflösen mußte.

Ähnlich mußte in Scherer's Versuchen die Harnsäure zum Theil in den Bleiniederschlag eingehen, da durch salpetersauren Baryt, wodurch sie Scherer abzuschneiden gesucht hat, bei Weitem nicht alle Harnsäure aus dem Harn gefällt wird, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine Auflösung von harnsaurem Kali mit überschüssigem salpetersauren Baryt fällt und mehrere Tage stehen läßt; die abfiltrirte durch Kochen von aller Kohlensäure befreite Flüssigkeit giebt, mit basisch essigsaurem Bleioxyd,

selbst in der Wärme einen ziemlich starken, weissen Niederschlag. Allein der von Scherer untersuchte Extractivstoff muß dennoch von Harnsäure ziemlich frei gewesen seyn, da er ihn aus dem Bleisalz mittelst Salzsäure und Alkohol dargestellt hat, und die Harnsäure bekanntlich in Alkohol ganz unlöslich, oder doch so schwer löslich ist, daß sie unmöglich zu der von Scherer angegebenen Ammoniakbildung bei Behandlung jenes Extractivstoffs mit concentrirter Schwefelsäure wesentlich mitwirken konnte. Es ist daher durch Scherer's Versuche erwiesen, daß in der That aus dem Extractivstoff des Harns durch die Einwirkung der Schwefelsäure etwas Ammoniak gebildet wird. Meine oben angegebenen Versuche scheinen jedoch darzu-  
thun, daß der Einfluß dieser Ammoniakbildung bei Harn-  
untersuchungen kleiner ist, als die Fehler, denen jeder analytische Versuch ausgesetzt ist. Allein da ich den von mir, der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ausgesetzten Extractivstoff des Harns, mittelst Schwefelwasserstoff aus der Bleioxydverbindung dargestellt hatte, und Scherer <sup>1)</sup> angiebt, daß bei dieser Fällung aus dem Chlorblei, welches in dem Niederschlag freilich vorhanden seyn kann, Chlorwasserstoffsäure frei würde, und daß der Extractivstoff in Verbindung mit Säure in Wasser schwerlöslich sey, so mußte ich versuchen, ob der Bleiniederschlag selbst, oder der nach Scherer's Methode dargestellte Extractivstoff, im Verhältniß zur angewendeten Menge Harn etwa mehr Ammoniak lieferte, als ich aus dem durch Schwefelwasserstoff dargestellten früher erhalten hatte.

Ich machte daher folgende Versuche: 100 Grm. Morgenharn wurden mit basisch essigsauerm Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und sogleich mit Schwefelsäurehydrat auf die bekannte Weise mit dem Filtrum erhitzt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol verdünnt, um das schwefelsaure Bleioxyd möglichst vollständig zu fällen, die filtrirte Flüssigkeit abgedampft und das darin

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 57, S. 183.

erhaltene Ammoniak auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Ich erhielt so in einem Falle 0,0585, in einem anderen 0,0528 Grm. Platin, was 0,18 p. m. und 0,16 p. m. Harnstoff entsprechen würde. Da aber alle Harnsäure des Harns in diesem Niederschlag enthalten seyn mußte, so ist der Fehler, der auf Rechnung des Extractivstoffs kommen würde, noch geringer als 0,18 p. m. Bei einem dritten Versuche wurde der aus 100 Grm. Morgenharn erhaltene Niederschlag nach Scherer's Methode mit Salzsäure und Alkohol zer setzt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft. Der so erhaltene Extractivstoff wurde auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure, Platinchlorid etc. behandelt. So erhielt ich 0,050 Grm. Platin, was 0,15 p. m. Harnstoff entspricht.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dafs der durch basisch essigsaures Bleioxyd fällbare extractähnliche Stoff im Harn die Bestimmung des Harnstoffs auf die von mir angegebene Weise nicht wesentlich unsicher macht, obgleich ich nicht leugnen kann, dafs er eine constante Fehlerquelle in dieselbe einführt, die jedoch zu gering ist, um berücksichtigt werden zu dürfen.

Aufser den in dem Vorigen enthaltenen, durch von Scherer und mir selbst ausgegangene Einwürfe gegen die Genauigkeit der erwähnten Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn veranlafsten Versuchen, habe ich noch andere angestellt und mich bemüht, zu untersuchen, welchen Einfluß anomale Bestandtheile des Harns auf dieselbe ausüben könnten. Ich habe namentlich zu ermitteln versucht, ob Eiweifs, Blut, Galle, Milch, wenn sie im Harn vorkommen, zu einer Vermehrung des durch Schwefelsäure erzeugten Ammoniaks Anlaß geben, und wie, wo diels der Fall war, der dadurch bedingte Fehler zu vermeiden seyn möchte. Dafs der diabetische Harn auch nach der fraglichen Methode auf die Quantität des darin enthaltenen Harnstoffs untersucht werden kann, habe ich schon in meinem früheren Aufsätze erwähnt. Ist doch der Stickstofffreie, also auf keine Weise Ammoniakbildung bedingende Zucker, der einzige anomale Stoff dieses Harns.

### Eiweiss im Harn. *Urobilinogen*

Da in sehr vielen Krankheiten der Harn Eiweiss enthält, so lag es mir namentlich am Herzen zu untersuchen, ob aus demselben bei Einwirkung von heisser Schwefelsäure so viel Ammoniak gebildet werden möchte, dass dadurch die Genauigkeit jener Methode der Harnstoffbestimmung beeinträchtigt würde. Zu den Versuchen wendete ich theils Eiereiweiss, theils Blutserum an. Zuerst überzeugte ich mich in beiden Fällen, dass aus der vom Albumin durch Alkohol befreiten Flüssigkeit Platinchlorid nach einiger Zeit nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag hervorbrachte, dass also nur Spuren von Kali oder Ammoniak in diesen Flüssigkeiten enthalten waren. Darauf erhitzte ich eine Quantität des Eiweiss oder Blutserums mit Schwefelsäure auf die oft erwähnte Weise, und erhielt nun in der verdünnten, filtrirten und wieder abgedampften Flüssigkeit einen so starken Niederschlag mit Platinchlorid, dass ich es für überflüssig hielt, denselben noch erst abzufiltriren und zu wägen. Es war zu augenscheinlich, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Eiweiss Ammoniak erzeugt worden war.

Somit wäre diese Methode den Harnstoff seiner Menge nach zu bestimmen, bei Anwesenheit von Eiweiss nicht anwendbar, wenn es nicht gelänge, dieses aus der Flüssigkeit leicht abzuscheiden. Ich versuchte dies auf verschiedene Weise.

Durch Kochen wird bekanntlich das Eiweiss in vielen Fällen aus seinen Auflösungen nur unvollkommen gefällt, namentlich wenn dieselbe alkalisch ist; aber auch wenn sie sauer ist, wird zuweilen nicht alles Eiweiss niedergeschlagen.

Salpetersäure durfte nicht zur Abscheidung des Albumins angewendet werden, weil beim Abdampfen der Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelsäure leicht etwas salpetrige Säure entstehen könnte, welche bekanntlich den Harnstoff so zersetzt, dass der Stickstoff desselben zum Theil als Gas fortgeht.

Ich versuchte darauf Alkohol zur Abscheidung des Eiweiss

anzuwenden, allein ich fand bald, dafs in vielen Fällen noch bedeutende Mengen desselben aufgelöst blieben. Diefs schien jedoch verhütet zu werden, wenn ich vor dem Zusatz des Alkohols die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzte.

Ich erhielt aus 7,5712 Grm. Blutserum, wenn es nach Abscheidung des Eiweifs durch Schwefelsäure und Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft, bis 190° erhitzt wurde, durch Platinchlorid einen Niederschlag, welcher nach dem Glühen und Auswaschen der geglühten Masse mit Salzsäure 0,0533 Grm. Platin zurückliefs. 6,3456 Grm. desselben Serums, welche ebenso behandelt, jedoch nicht mit concentrirter Schwefelsäure bis 190° erhitzt worden waren, lieferten nur 0,0055 Grm. Platin. Es war also noch etwas, wenn auch nur wenig Ammoniak durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildet worden. In einem anderen Falle erhielt ich aus 7,1935 Grm. Blutserum, das nicht mit Schwefelsäure erhitzt worden war, 0,0007 Grm. Platin. 5,7017 Grm. desselben mit Schwefelsäure erhitzten Serums lieferten dagegen 0,0232 Grm. Platin.

Beide Versuche gaben ein sehr ähnliches Resultat; allein man sieht aus demselben, dafs diese Methode, das Eiweifs abzuscheiden, den Fehler bei der Harnstoffbestimmung zu grofs machen würde. Allein sie ist nicht allein deshalb ungenügend, sondern es giebt noch andere Umstände, welche sie sehr unbequem und auch wohl unsicher machen.

Es ist nämlich sehr schwierig, das durch Alkohol gefällte Eiweifs mit Alkohol auszuwaschen. Es läuft die Flüssigkeit nicht nur sehr langsam durch, sondern es läfst sich der Niederschlag entweder nur sehr schwierig oder vielleicht gar nicht vom Harnstoff befreien. Marchand <sup>1)</sup> hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, wie schwer es ist, den Harnstoff aus dem coagulirten Eiweifs auszuziehen, und dafs es unmöglich ist, ihn gänzlich daraus zu entfernen. Diefs bestimmte mich, jene Methode, das Albumin ab-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 11, S. 451.



abzuscheiden, aufzugeben und ich bemühte mich, eine andere aufzufinden, welche die angegebenen Uebelstände nicht hätte.

Nach einigen vergeblichen Versuchen kam ich auf den Gedanken, Quecksilberchlorid als Scheidungsmittel anzuwenden.

Der Niederschlag, welcher durch Quecksilberchlorid in Eiweißlösungen entsteht, ist sehr voluminös, in concentrirten Lösungen gallertartig. Erhitzt man aber die Mischung, so ballt der Niederschlag zusammen, wird compacter und eine fast ganz klare Flüssigkeit sammelt sich über dem Niederschlage. Diese läßt sich leicht filtriren und der Niederschlag, namentlich wenn er, ehe man ihn auf das Filtrum bringt, in der Schale etwas zerkleinert wird, leicht auswaschen. Es muß jedoch das überschüssig zugesetzte Quecksilberchlorid aus der Flüssigkeit entfernt werden. Ich glaubte dies anfänglich dadurch bewirken zu können, daß ich in die mit Quecksilberchlorid kochend gefällte Flüssigkeit vor dem Filtriren Schwefelwasserstoff leitete und nun erst filtrirte und auswusch. Hier entstand aber der Uebelstand, daß immer etwas Schwefelquecksilber mit durch das Filtrum ging, wodurch die abfiltrirte Flüssigkeit geschwärzt wurde. Es folgt aus dieser Erscheinung schon mit Gewißheit, daß etwas vom coagulirten Eiweiß sich in der Flüssigkeit wieder aufgelöst hatte, da sie nicht eintritt, wenn der zuerst entstandene Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff versetzt wird. Außerdem läßt sich der Niederschlag sehr schwer, und nur nach sehr langer Zeit auswaschen.

Trotz aller dieser Schwierigkeiten habe ich dennoch zwei Versuche auf diese Weise beendet, und habe gefunden, daß, wenn das Eiweiß nach der angegebenen Methode abgeschieden wird, die Resultate schon viel genauer ausfallen, als in den Fällen, wo es durch Alkohol und Schwefelsäure niedergeschlagen war.

Aus 7,182 Grm. Blutserum erhielt ich, wenn es nach Abscheidung des Eiweiß mit Schwefelsäure eingedampft, der

Rückstand mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag gegläht und mit Salzsäure ausgewaschen wurde, 0,015 Grm. Platin, aus 1000 Theilen also 2,09 Theile Platin. 6,592 Grm. desselben Serums, welche nicht mit concentrirter Schwefelsäure abgedampft wurden, gaben dagegen 0,002 Grm. oder in 1000 Theilen 0,30 Theile Platin. Die Differenz beträgt 1,79 p. m., und die daraus berechnete Menge Harnstoff würde seyn 0,54 p. m.

Bei einem zweiten Versuche mit einem anderen Blutserum erhielt ich aus 6,340 Grm., nach der Behandlung mit Schwefelsäure 0,0205 Grm. Platin und aus 6,501 Grm., die nicht mit Schwefelsäure eingedampft waren, 0,0045 Grm. Platin. Diefs beträgt auf 1000 Theile 3,23 und 0,69 Theile Platin. Die Differenz ist 2,54 und diefs würde auf Harnstoff berechnet einen Fehler von 0,77 p. m. hervorbringen.

Dieser Fehler schien mir noch viel zu hedeutend, namentlich, da mir jenes Durchlaufen des Schwefelquecksilbers durch das Filtrum bewiesen hatte, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit wieder etwas Eiweifs aufgelöst enthalten seyn mußte, wodurch jene vermehrte Ammoniakkbildung veranlaßt worden war. Man kann daher nicht sagen, dafs der Fehler im Verhältnifs steht zu der Menge Serum, welche im Harn in den besonderen Fällen enthalten angenommen werden muß, sondern es hängt lediglich von der zufälligen Menge des bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff aus dem Quecksilberniederschlag wieder aufgelösten Eiweifs ab, wie hoch sich der Fehler in den einzelnen Fällen belaufen müsse. Es ist sogar von vorn herein zu vermuthen, dafs die Gröfse des Fehlers in geringerem Grade abnimmt, als die Menge des vorhandenen Eiweifs, wenn man Flüssigkeiten mit verschiedenem Eiweifsgehalt auf die angegebene Weise untersucht.

Ich versuchte daher, ob vielleicht bessere Resultate erzielt werden würden, wenn der durch Kochen mit Quecksilberchloridlösung erhaltene Niederschlag zuerst abfiltrirt und dann aus dem Filtrat das überschüssig hinzugesetzte Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff gefällt würde.

Das Filtriren und Auswaschen ging hier außerordentlich leicht und schnell von Statten.

Aus 5,778 Grm. so behandelten Blutserums erhielt ich, wenn es mit Schwefelsäure in der Hitze abgedampft worden war, 0,0017 Grm. Platin. Aus 7,5467 Grm. auf die angegebene Weise aber nicht mit Schwefelsäure in der Hitze behandelten Serums erhielt ich dagegen 0,001 Grm. Platin. Diefs beträgt in 1000 Theilen 0,29 und 0,13 Theile. Die Differenz ist 0,16 p. m. Platin, was einen Fehler von 0,05 p. m. Harnstoff bedingen würde.

Aus 9,918 Grm. eines anderen Serums erhielt ich nach der Behandlung mit Quecksilberchlorid, Schwefelwasserstoff, heißer concentrirter Schwefelsäure und nach Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, der gegläht und mit Salzsäure ausgewaschen 0,0075 Grm. wog. 11,046 Grm. desselben Serums, welche ebenso, nur nicht mit heißer Schwefelsäure, behandelt waren, gaben aber nur 0,0052 Grm. Platin. Diefs beträgt auf 1000 Theile Serum 0,75 und 0,47 Theile Platin. Die Differenz ist 0,28, und die einer solchen Menge Platin entsprechende Quantität Harnstoff ist 0,09 p. m.

Abgesehen davon, daß diese geringe Menge Platin möglicher Weise dem im Serum enthaltenen Harnstoff seinen Ursprung verdanken konnte, ist dieselbe so unbedeutend, daß sie keinen wesentlichen Einfluß auf die Bestimmung des Harnstoffs haben kann. Es ist daher die so eben besprochene Methode der Abscheidung des Eiweißes eine vollkommene, und zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs in Eiweißhaltigem Harn durchaus brauchbar.

Zugleich geht aus diesen Versuchen augenscheinlich hervor, daß die Bestimmung des im untersuchten Serum enthaltenen Harnstoffs nicht 0,09 p. m. überstieg. Das eine untersuchte Serum kann auf 20,000 Theile höchstens einen Theil, das andere auf 11,000 Theile höchstens einen Theil Harnstoff enthalten haben.

Ich kann nicht unterlassen hier die Methode im Zusammenhange nochmals zu beschreiben, durch welche allein

unter allen bisher angewendeten die Menge des Harnstoffs in eiweißhaltigem Harn mit einiger Genauigkeit bestimmt werden kann.

Man versetzt eine, mit der in meinem früheren Aufsatz angegebenen Vorsicht abgewogene Menge des eiweißhaltigen Harns mit Quecksilberchlorid, und bringt die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale zum Aufkochen. Hiebei kann unmöglich eine wesentliche Menge Harnstoff zersetzt werden, da dies nur dann in bemerkbarem Grade statt findet, wenn der Harn anhaltend gekocht wird.

Darauf gießt man die klare Flüssigkeit auf ein Filtrum, zerreibt den zusammengeballten Niederschlag etwas, und wäscht ihn mit Wasser aus. Nachdem dies vollständig erreicht ist, wird durch die filtrirte Flüssigkeit ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Flüssigkeit von dem gebildeten Schwefelquecksilber in das Gefäß abfiltrirt, in welchem die Behandlung mit Schwefelsäure geschehen soll.

Diese Abscheidung des Quecksilbers kann auch unterbleiben, wenn man sich vor den beim Erhitzen mit Schwefelsäure ohne Zweifel mit entweichenden Dämpfen von Quecksilberchlorid schützt; denn bei dem weiteren Verfolge der Operation ist seine Anwesenheit ohne Nachtheil, da es durch Einwirkung der Schwefelsäure nicht in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt wird, also auch in dem bei Fällung mit Platinchlorid hinzugesetzten salzsäurehaltigen Alkohol sich unverändert auflösen muß.

Man wäscht den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag aus, und dampft das Filtrat mit Zusatz von Schwefelsäure so weit ab, bis das von Raysky <sup>1)</sup> als Kennzeichen der vollständigen Zersetzung des Harnstoffs angegebene Aufhören des kleinblasigen Aufbrausens und Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen statt findet. Die so erhaltene Flüssigkeit wird ebenso weiter behandelt, wie ich es in meinem früheren Aufsatz, bei Beschreibung der Untersuchungsmethode von dem nicht eiweißhaltigen Harn auf seinen Harnstoffgehalt, genau auseinandergesetzt habe.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 56, S. 33.

Eine andere gewogene Portion des Harns wird ebenso, wie die erste, mit Quecksilberchlorid gefällt, filtrirt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat mit Platinchlorid und Aether versetzt. Die aus dem Niederschlage erhaltene Menge Platin entspricht dem im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak. Auch in diesem Falle kann nach derselben Methode, die ich in meinem früheren Aufsatz beschrieben habe, aus dem Platinniederschlage die Menge Kali und Ammoniak bestimmt werden, welche im Harn enthalten ist. Zieht man die ganze Menge des so erhaltenen Platins von der Menge ab, welche im ersten Versuch erhalten war, so erhält man diejenige Menge, welche dem Harnstoff im Harn entspricht. Die Quantität desselben kann daraus leicht berechnet werden.

#### Sämmtliche Blutbestandtheile im Harn.

In Krankheiten kommt es sehr oft vor, daß der Harn sämmtliche Blutbestandtheile enthält. Es kam mir darauf an, nachzuweisen, daß auch in diesem Falle, die so eben angegebene Methode der Bestimmung des Harnstoffs brauchbar ist.

Zu dem Ende behandelte ich Blut ebenso, wie ich in den zuletzt angeführten Versuchen Blutserum behandelt hatte.

Aus 5,9845 Grm. von frischem Rinderblut erhielt ich, nachdem es mit Quecksilberchlorid und Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und das Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure eingedampft worden war, 0,010 Grm. Platin, d. i. auf 1000 Theilen 1,67 Theile Platin. 5,920 Grm. desselben Blutes gaben, ebenso behandelt aber nicht mit Schwefelsäure eingedampft, 0,0062 Grm. Platin oder 1,05 p. m.

Die Differenz ist 0,62, was auf 1000 Theile des Bluts 0,19 Theile Harnstoff ausmachen würde.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus 8,2975 Grm. des Blutes eines an Intermittens und Pneumonie leidenden Individuums bei Mitwirkung der Schwefelsäure 0,031 Grm. oder 3,73 p. m. Platin, ohne Mitwirkung derselben aus 6,448 Grm. Blut, 0,0205 Grm. oder 3,18 p. m. Platin. Die

Differenz ist 0,55 was 0,17 p. m. Harnstoff entsprechen würde.

Der Fehler, der aus dieser Methode entstehen könnte, beträgt also noch nicht  $\frac{1}{100}$  pro mille. Da aber im Harn gewöhnlich nur ungemein geringe Mengen der Blutbestandtheile enthalten sind, jedenfalls aber immer außerordentlich viel weniger, als im Blute selbst, so ist es wohl kaum einem Zweifel unterworfen, daß dieser Fehler bei Harnuntersuchungen weit geringer ausfallen, ja verschwindend klein werden muß.

Der einzige Einwand, den man machen könnte, wäre der, daß der Grund dieser geringen Ammoniakbildung in der nicht vollständigen Unlöslichkeit der Quecksilberverbindung eines derjenigen Blutbestandtheile liege, welche in größerer Menge im Blut enthalten sind, dann würde freilich, mag wenig oder viel Blut im Harn seyn, stets die Menge des dadurch gebildeten Ammoniaks ziemlich gleich seyn, und also auch der Fehler bei Harnuntersuchungen vielleicht ebenso bedeutend werden, wie bei meiner Untersuchung des Blutes selbst. Allein auch dann würde der Fehler nicht 0,2 p. m. übersteigen, wie aus obigen Versuchen hervorgeht. Ich halte daher diese Bestimmungsmethode des Harnstoffs im bluthaltigen Harn auch in diesem Falle noch für vollkommen ausreichend. Bei der Bestimmung des Kali's und Ammoniak's in bluthaltigem Harn tritt der Umstand ein, daß, wenn der durch Kochen mit Quecksilberchlorid erhaltene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird, dieser sich röthlich färbt, von aufgelöstem Hämatin. Dies hindert jedoch die Bestimmung des Kali's und Ammoniak's nicht, da beim Zusatz von Aether und Platinchlorid kein anderer Niederschlag entsteht, als Kalium- und Ammoniumplatinchlorid.

#### Milch im Harn.

Es wird vielfach angegeben, daß Milch oder ihre Bestandtheile im Harn vorkommen. Obgleich mir ein solcher Harn bis jetzt noch nicht vorgekommen ist, so habe ich

dessen ungeachtet versucht, den Einfluss, den die Gegenwart derselben auf die Güte der Harnstoffbestimmung ausübt, zu erforschen.

Zu dem Ende suchte ich mich zuerst davon zu überzeugen (was freilich kaum anders zu erwarten war) dass die heisse Schwefelsäure aus dem Kasein ebenso, wie aus dem Albumin Ammoniak zu erzeugen vermöge. Zu dem Zweck wog ich zwei gleiche Mengen Milch ab, dampfte die eine mit Schwefelsäure ab, und fällte mit Platinchlorid, während ich aus der andern mit Quecksilberchlorid und Kochen das Kasein abschied, ehe ich sie gleichfalls mit Schwefelsäure behandelte. Im ersteren Falle erhielt ich augenscheinlich einen so viel größeren Niederschlag, dass ich nicht mehr an der Ammoniakbildung aus dem Kasein durch Einwirkung der Schwefelsäure zweifeln konnte. Es lag mir daher ob, zu untersuchen, ob das Kasein aus der Milch ebenso vollständig abgeschieden werden kann, wie das Albumin aus dem Blutserum. Zu dem Ende behandelte ich 4,7575 Grm. guter Kuhmilch ganz ebenso mit Quecksilberchlorid, Schwefelwasserstoff u. s. w., wie das Eiweiss und das Blut in den angeführten Versuchen behandelt worden waren. Ich erhielt 0,0403 Grm. Platin.

8,057 Grm. derselben, nicht mit Schwefelsäure erhitzten Milch lieferten 0,049 Grm. Platin.

Dies beträgt im ersten Falle 8,47 p. m., im letzteren 6,08 p. m. Platin. Die Differenz ist 2,39 p. m., was einem Gehalt von 0,73 p. m. Harnstoff gleich kommen würde.

In einem zweiten Falle erhielt ich aus 8,7045 Grm. Milch bei Mitwirkung von heisser Schwefelsäure 0,053 Grm. Platin, und aus 14,715 Grm. derselben, ohne Mitwirkung der Schwefelsäure, 0,0635 Grm. Platin. Dies beträgt in 1000 Theilen 6,09 und 4,32 Theile Platin. Die Differenz ist 1,77 p. m. und würde 0,54 p. m. Harnstoff entsprechen.

Dieser Fehler würde nicht so bedeutend sein um diese Methode der Harnstoffbestimmung bei Gegenwart von Milch unbrauchbar zu machen, wenn es ausgemacht wäre, dass die Menge der darin enthaltenen Milch im geraden Verhält-

nifs steht mit der Gröfse dieses Fehlers, denn, wenn überhaupt, so kann doch nur sehr wenig Milch im Harn enthalten seyn. Wenn dieß aber nicht der Fall wäre, so würde freilich der dadurch veranlafte Fehler über die Gränze hinausgehen, welche analytischen Methoden anhaften dürfen. Ich habe mich nicht bemüht die Frage, ob dieses oder jenes der Fall sey, zu entscheiden, da ich mich nicht enthalten kann, so lange an der Secretion von Milch durch die Nieren zu zweifeln, bis ich mich selbst davon werde haben überzeugen können.

#### Galle im Harn.

Es ist bekannt, dafs sehr häufig Galle im Harn kranker Individuen vorkommt. Namentlich im Icterus enthält der Harn stets Gallenbestandtheile.

Es schien mir daher von großem Interesse, zu untersuchen, ob auch bei Anwesenheit dieser Stoffe jene Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs brauchbar sey oder nicht.

Zu dem Zweck behandelte ich frische Ochsgengalle mit Schwefelsäure, wie nach jener Bestimmungsmethode angegeben ist, und fällte das Ammoniak aus der rückständigen Masse mit Platinchlorid und ätherischem Alkohol. Eine andere Portion der Galle wurde mit Alkohol versetzt, der dadurch gebildete Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, und das Filtrat mit Platinchlorid gefällt. Das durch Glühen erhaltene Platin wurde noch mit kochender Salzsäure ausgewaschen, wie dieß auch bei der Methode den Harnstoff im Harn zu bestimmen geschieht.

So erhielt ich aus 7,1385 Grm. mit Schwefelsäure behandelter Galle 0,0312 Grm. oder 4,37 p. m. Platin, und aus 8,329 Grm. in Alkohol gelöster Galle 0,0207 Grm. oder 2,49 p. m. Platin. Die Differenz ist 1,88 p. m. Platin, was 0,57 p. m. Harnstoff entsprechen würde.

Aus 5,3317 Grm. einer anderen mit Schwefelsäure behandelten Ochsgengalle erhielt ich 0,0155 Grm. Platin und aus 11,6393 Grm. derselben nicht mit dieser Säure behan-



delten Galle 0,0065 Grm. Diefs beträgt 2,91 und 0,73 p. m. Die Differenz 2,18 p. m. würde einem Gehalt an Harnstoff von 0,66 p. m. entsprechen.

Es schien mir aber auch nöthig, die Galle des Menschen in Beziehung auf ihre Fähigkeit, durch Einwirkung heifser Schwefelsäure Ammoniak zu bilden, zu untersuchen. Es stand mir dazu die Galle eines Phthisikers zu Gebote.

4,4927 Grm. derselben gaben nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,044 Grm. Platin. Aus der alkoholischen Lösung von 6,1127 Grm. dieser Galle erhielt ich dagegen nur 0,027 Grm. Platin. Diefs beträgt in 1000 Theilen 9,79 und 4,42 Theile Platin. Die Differenz ist 5,37 und die dieser Menge Platin entsprechende Quantität Harnstoff ist gleich 1,63 p. m.

Dieser Fehler würde ohne Zweifel bedeutend genug seyn, um die Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn bei Gegenwart von Bestandtheilen der Galle ungenau zu machen, wenn man nicht berechtigt wäre, anzunehmen, dafs die Menge der einzelnen Bestandtheile derselben, welche im Harn vorkommen kann, bedeutend geringer ist, als in der reinen Galle. Ich glaube mindestens annehmen zu dürfen, dafs solcher Harn höchstens als ein Gemisch von neun Theilen Harn mit einem Theil Galle betrachtet werden darf. Dafs mehr der Gallenbestandtheile im Harn je vorkommen könne, scheint mir sehr wenig glaublich, ja ich bin der Meinung, dafs dieses Verhältnifs nicht allein nie erreicht, sondern auch, dafs die im Harn vorkommende Menge Galle stets bedeutend *unter* der bleibt, welche durch jenes Verhältnifs ausgedrückt wird.

Nimmt man aber jenes Verhältnifs als das Aeufserste an, so würde nach meinen Versuchen, der durch die Galle bei Bestimmung des Harnstoffs im icterischen Harn nach dieser Methode veranlafste Fehler höchstens 0,16 p. m. betragen können, ein Fehler der zu gering ist, um jene analytische Methode unbrauchbar zu machen.

Es ist also dieselbe auch für galligen Harn anwendbar, und zwar sogar, ohne dafs es nöthig wäre, die Bestand-

theile der Galle vorher abzuscheiden, wie dieß bei Eiweiß, Blut oder Milch enthaltendem Harn nothwendig ist.

## VII. *Ueber schwefelsaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber; von Dr. J. Jacobson.*

Diese Doppelverbindung von Schwefelquecksilber mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd stellte zuerst Herr H. Rose <sup>1)</sup> durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure dar, ohne sie jedoch quantitativ näher zu bestimmen. — Wenn daher die Zusammensetzung derselben von Berzelius <sup>2)</sup>  $\text{HgS} + 2\text{HgS}$  nach Herrn Rose angegeben wird, so ist dieses nur aus der analogen Zusammensetzung der schwefelbasischen Haloïdsalze und des schwefelbasischen salpetersauren Quecksilberoxyds gefolgert worden, da Herr Rose von den Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilberoxydsalzen nur das letztere quantitativ genauer untersucht und bestimmt hat, ohne daraus auf eine gleiche Zusammensetzung anderer Quecksilberoxydsalze mit Schwefelquecksilber zu schließen. — Um daher über die Zusammensetzung dieser Verbindung <sup>3)</sup> eine wo möglich positive Gewißheit zu erlangen, unterwarf ich sie der folgenden qualitativen und quantitativen Untersuchung.

Zu ihrer Darstellung bediente ich mich statt des Schwefelwasserstoffgases einer gesättigten klaren Auflösung von Schwefelwasserstoffwasser, von dem ich so viel zu einer klaren Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure setzte, als noch ein weißer flockiger Nieder-

1) s. Poggendorff's Annalen, Bd. 3, S. 69. Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Quecksilberauflösungen.

2) s. dessen Lehrbuch der Chemie, neueste Auflage, Bd. 3, S. 894, von dem schwefelbasisch-schwefelsauren Quecksilberoxyd.

3) s. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 3, S. 495.

schlag gebildet wurde, der sich ziemlich schnell aus der Anfangs milchichten Flüssigkeit absetzte und leicht filtriren liefs. — Einen Theil dieses weissen Niederschlages süfste ich mit kaltem Wasser vollständig aus, so dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Reaction, weder auf Schwefelsäure noch auf Quecksilber, mehr bemerkbar war. Dabei behielt er seine Farbe unverändert, und erst beim Trocknen bis  $100^{\circ}$  C. zeigte er einen ganz schwachen kaum bemerkbaren gelblichen Anflug an der Oberfläche; im Innern war er ganz weifs geblieben. Einen anderen Theil desselben weissen Niederschlages kochte ich in einer Platinschale so lange mit destillirtem Wasser, bis letzteres auf Lackmuspapier keine saure Reaction mehr zeigte. Beim längeren Kochen nahm der weisse Niederschlag allmählig eine mehr gelbliche, jedoch von der des Turpeths verschiedene Färbung an <sup>1)</sup>. Ich brachte ihn dann auf ein Filtrum, süfste ihn vollständig mit heifsem Wasser aus und trocknete ihn bei  $100^{\circ}$  C., wobei sich seine Farbe nicht weiter veränderte. Alle diese verschiedenen Niederschläge, sowohl die weissen, als gelblich gefärbten, die feuchten, frisch präcipirten, so wie die bei  $100^{\circ}$  C. getrockneten, waren in einfachen Säuren etwas auflöslich. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wurde mittelst Chlorbaryum ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, mittelst Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von Schwefelquecksilber erzeugt. Die concentrirten einfachen Säuren, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, lösten in der Kochhitze etwas mehr davon auf, als dieselben im verdünnten Zustande und in der Kälte. Erhitzte man den Niederschlag mit Salpetersäure und setzte dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so war die Einwirkung schnell und stark, und der gröfsere Theil des Schwefels, doch nicht aller, wurde in Schwefelsäure verwandelt. Kalihydrat veränderte schon in der Kälte die weisse Farbe in eine röthlich gelbe, die beim längeren Kochen damit,

1) Einen ähnlichen Stich in's Gelbe nahm er auch beim blofsen Aussüfsen mit heifsem Wasser an.

dunkelbraunroth wurde. — Concentrirte heisse Salzsäure löste einen Theil davon auf, ein anderer blieb ungelöst als schwarzes Schwefelquecksilber zurück. — Eine Auflösung von kohlensaurem Natron färbte ihn in der Kälte etwas gelblich; damit gekocht, wurde er sogleich schwarz und hatte sich in Schwefelquecksilber (ganz unlöslich in Salzsäure) verwandelt. — Jeden der beiden mit kaltem und heissem Wasser behandelten Niederschläge unterwarf ich einer besonderen, aber nach derselben Methode ausgeführten Analyse. — Bei 100° C. getrocknet und gewogen, wurden sie unter gelinder Erwärmung so lange mit Königswasser digerirt, bis sich alles Schwefelquecksilber vollständig zersetzt hatte. — Der Schwefelgehalt der Verbindung wurde auf die gewöhnliche Weise, theils aus der Menge des abgeschiedenen Schwefels, theils aus dem, durch Zusatz von Chlorbaryum zur sauren Auflösung gebildeten schwefelsauren Baryt berechnet; der Quecksilbergehalt, nach der Bestimmung des Schwefels, aus dem durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas in die saure Auflösung gebildeten schwarzen Schwefelquecksilber, das bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde. — Der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure und des Quecksilberoxyds wurde aus dem Verlust berechnet.

**I. Analyse des mit kaltem Wasser vollständig ausgesüßten bei 100° C. getrockneten weissen Niederschlages.**

In 100 Theile:		Atomenverhältniß von:		
Schwefel	8,909	S	:	Hg : O
Quecksilber	79,01		=	
Sauerstoff	12,081	0,0442	:	0,062 : 0,129
	100.		=	
		1	:	1½ : 2½
			=	
		2	:	3 : 5

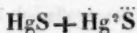
II. Analyse des mit heissem Wasser gekochten und vollständig ausgesüßten bei 100° C. getrockneten gelben Niederschlages.

In 100 Theile:

Atomenverhältniß von:

Schwefel	8,99	S	:	Hg	:	O
Quecksilber	80,87			=		
Sauerstoff	10,14	0,0146	:	0,0688	:	0,1014
				=		
		1	:	1 $\frac{1}{2}$	:	2 $\frac{1}{2}$
				=		
		2	:	3	:	5

Aus der ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzung der beiden Verbindungen, so wie aus dem Atomenverhältniß ihrer Bestandtheile, nämlich des S : Hg : O, liefse sich für beide am leichtesten die Formel:



ableiten. Hiernach müßte die Zusammensetzung in 100 seyn:

Schwefel	8,56
Quecksilber	80,8
Sauerstoff	10,64.

Die Abweichung in dem Gehalte an Hg und S in den beiden Analysen rührt wohl daher, daß durch das bloße Aussüßen mit kaltem Wasser, die Zersetzung nicht so vollständig geschah, als durch das längere Kochen mit heissem Wasser.

Es wäre also die Zusammensetzung des schwefelbasisch-schwefelsauren Quecksilberoxyds nicht, wie man nach Analogie des schwefelbasisch-salpetersauren Quecksilberoxyds hätte vermuthen sollen, als eine Verbindung von 2 Atomen Schwefelquecksilber mit 1 Atom neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyd, sondern als eine Verbindung von 1 Atom Schwefelquecksilber mit 1 Atom eines basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds, das bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden ist, anzusehen. —

# VIII. Analysen von Staurolithen verschiedener Fund- örter; von Dr. J. Jacobson<sup>1)</sup>.

Die folgenden Analysen wurden nach derselben Methode und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln, wie die früheren Analysen des Stauroliths vom Gotthardt, an- gestellt. — Sie wurden sämmtlich durch kohlen-saures Na- tron leicht und vollständig aufgeschlossen.

A. Staurolith von Airolo in der Nähe des St. Gotthardt, (ganz frei von Cyanit.)

*Specifisches Gewicht* der kleineren Stücke = 3,661, des feinen Pulvers = 3,73.

I.		II.	
In 100 Theile.	Sauerstoffgehalt.	In 100 Th.	Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	33,45	17,37	32,99
Thonerde	47,23	22,05	47,92
Eisenoxyd	16,51	4,9	16,65
Magnesia	1,99		1,66
	99,18		99,22.

## III.

In 100 Theile.

Kieselsäure 32,07.

B. Staurolith aus Frankreich. (Bretagne.)

*Specifisches Gewicht* der kleineren Stücke = 3,527, des feinen Pulvers = 3,529.

I.		II.	
In 100 Theile.	Sauerstoffgehalt.	In 100 Th.	Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	39,19	20,35	40,35
Thonerde	44,87	20,95	44,22
Eisenoxyd	15,09	4,62	15,77
Magnesia	0,32		
Manganoxydul-Oxyd	0,17		0,1
	99,64.		100,44.

1) Im Laboratorium des Herrn Prof. H. Rose angestellt, als Fortsetzung der in dies. Ann. Bd. 62, S. 419 mitgetheilten Arbeit. Die zur Unter-

C. Staurolith vom Ural (von Polewskoi.)<sup>1)</sup>

*Specificisches Gewicht* der kleineren Stücke = 3,547, des feinen Pulver's = 3,588.

I.		II.	
In 100 Theile.	Sauerstoffgehalt.	In 100 Th.	Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	38,68	20,09	38,33
Thonerde	47,43	22,15	45,97
Eisenoxyd	15,06	4,61	14,6
Magnesia	2,44		2,47
	103,61.		101,37.

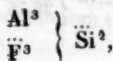
Aus den Analysen dieser Staurolithe, so wie der früheren vom St. Gotthardt<sup>2)</sup> ergibt sich eine große Verschiedenheit derselben im Gehalte an Kieselsäure und Thonerde. —

Dasselbe, obwohl in geringerem Grade, findet auch in Beziehung auf ihr specifisches Gewicht statt. Was den Gehalt an Kieselsäure und Thonerde<sup>3)</sup> betrifft, so steht der Staurolith von Airolo dem vom Gotthardt noch am nächsten; dieß gilt auch von ihrem specifischen Gewichte, während der vom Ural und der Französische aus der Bretagne, die ähnlich zusammengesetzt und ein ziemlich gleiches specifisches Gewicht haben, einen höheren Gehalt an Kieselsäure und einen geringeren an Thonerde, als der vom Gotthardt zeigen. Ihr specifisches Gewicht ist geringer als das der anderen von mir untersuchten Staurolithe<sup>4)</sup>.

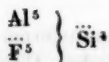
auchung angewendete Substanz war vorher von allen fremdartigen Beimengungen auf's genaueste befreit worden.

- 1) Vgl. G. Rose Reise nach dem Ural, Th. II, S. 485. Dieser Staurolith kommt mit rothen Granaten im Glimmerschiefer des Taganai vor, südwestlich von Katharinenburg. — Die Krystalle sitzen in einem sehr harten bläulich-schwarzen Thonschiefer, mit kleinen schwarzen Glimmerblättchen und Granaten, von denen sie nur sehr schwer zu trennen sind.
- 2) a. a. O.
- 3) In dem Gehalte an Eisenoxyd zeigte sich bei allen von mir untersuchten Staurolithen eine merkwürdige Uebereinstimmung. Immer wurde nämlich  $\frac{1}{2}$  Al durch Fe ersetzt.
- 4) Mit der Zunahme des Gehaltes an Kieselsäure scheint das specifische Gewicht abzunehmen und umgekehrt.

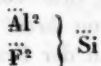
Wollte man nun zu Folge dieser verschiedenartigen Zusammensetzung auch verschiedene Formeln für den Staurolith von Airolo, den Französischen und Uralschen aufstellen, so ließe sich aus der Zusammensetzung des ersteren, von Airolo, in welchem das Verhältniß des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Thonerde und des Eisenoxyds wie 2 : 3 ist, am einfachsten die Formel:



und aus der Zusammensetzung der beiden letzteren, in welchen sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Thonerde und des Eisenoxyd's wie 4 : 5 verhält, eine und dieselbe Formel, nämlich:



ableiten. Dann wäre aber die chemische Formel für den Staurolith vom Gotthardt nämlich:



eine ganz verschiedene von den für die drei anderen Staurolithe berechneten, was bei der übereinstimmenden Krystallform derselben schwerlich anzunehmen ist. Eher möchte man vermuthen <sup>1)</sup>, daß sich die Kieselsäure und die Thonerde, so wie das Eisenoxyd, gegenseitig ersetzen können. Die Entscheidung hierüber muß indessen späteren wiederholten Untersuchungen vorbehalten bleiben.

---

Anhang. Analyse eines in Quarz eingewachsenen Cyanits vom Greiner in Tyrol <sup>1)</sup>).

*Specifisches Gewicht* 3,678.

Mit

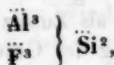
- 1) Diese Ansicht ist schon früher von v. Kobell u. a. aufgestellt worden.
- 2) vgl. Rammelsberg, Handwörterb. d. Mineralogie, Artikel: Cyanit, und dessen erstes und zweites Supplement, S. 180, S. 43, S. 42.



Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen <sup>1)</sup>).

In 100 Theilen.	Sauerstoffgehalt.	Sauerstoffverhältnis der:
Kieselsäure 37,3	19,3775	Si : Al + F
Thonerde 62,6	29,238	=
Eisenoxyd 1,08	0,308	19,37 : 29,54
100,98.		=
		2 : 3

woraus sich die Formel:



die in 100 Theilen:

Kieselsäure = 37,48

Thonerde = 62,52

geben würde, am leichtesten ableiten läßt. Diese stimmt auch mit der von Rosales für den Cyanit vom Gotthardt aufgestellten überein.

### IX. *Einiges über das Dove'sche Drehungsgesetz; von Dr. Buijs - Ballot in Utrecht.*

Vielleicht möchte es überflüssig scheinen, neue Belege für das Drehungsgesetz beizubringen, da dasselbe sowohl durch die deutliche Sprache der Theorie als durch directe Beobachtungen bestätigt wird <sup>2)</sup>; und doch bin ich zu einer solchen Arbeit veranlaßt worden. Als ich nämlich suchte, ob

- 1) Nach zweimaligem Schmelzen der jedesmal erhaltenen Kieselsäure mit kohlensaurem Natron war die Zersetzung des Minerals vollständig gelungen und alle Thonerde von der Kieselsäure getrennt worden. — Früher hatte man den Cyanit nur mit Fluorwasserstoffsäure, kohlensaurem Baryt oder Kalihydrat aufgeschlossen.
- 2) Besonders schön scheinen mir die Belege, welche Hr. Prof. Dove so sinnreich aus den Anzeigen des Barometers, Thermometers und Hygrometers abgeleitet hat, um so schöner, je mehr sie darin verdeckt erscheinen. S. Dove's Meteorolog. Untersuchungen, S. 139.

die Periode von 27,68 Tagen, welche ich für die Rotationszeit der Sonne gefunden habe <sup>1)</sup>, sich nicht allein in Temperaturdifferenzen, sondern auch in der mittleren Windesrichtung ausspreche, und vielleicht die wärmere Seite der Sonne, wenn sie, der Erde zugekehrt, das Festland stärker als das Meer erwärmend, einen Seewind verursache und die kältere eben so einen Landwind <sup>2)</sup>, wollte ich nebenbei auch das Drehungsgesetz prüfen, zumal mir etwas bei diesem noch immer nicht ganz hatte einleuchten wollen. Das Folgende möge also als Zusatz zu den früheren Aufsätzen und als Bestätigung des Gesetzes dienen.

Vermöge der Axendrehung der Erde ist es geradezu nothwendig, daß in der nördlichen Erdhälfte der Polarstrom immer mehr Ost, der Aequatorialstrom immer mehr West wird, von je entfernteren Orten er herkommt; aber es nicht klar, warum der Wind, einmal Ost oder West geworden, fernerhin Süd und Nord werden soll. Es ist dazu in der Bewegung der Erde keine Ursache vorhanden, und ich möchte daher an den verschiedenen Stellen, wo Hr. Prof. Dove sagt, in der nördlichen Erdhälfte drehe sich der Wind in der Richtung:

S. SW. W. NW. N. und N. NO. O. SO. S.

lesen:

W. NW. N. NO. O. und O. SO. S. SW. W.

denn, wie gesagt, wenn der Wind sich selbst überlassen wäre, würde er wohl, wenn er einmal nordwärts von Westen gekommen wäre, Ost werden, und eben so, wenn er südwärts von Osten wehte, West werden müssen; aber in diesen Richtungen würde er bleiben, wenn nicht andere Umstände (die Abwechslung der Solar- und Aequatorialströmungen) vorhanden wären, die dem Ostwind wieder eine südliche, dem Westwind wieder eine nördliche Richtung ertheilten. Es giebt also Umstände, vermöge welche

1) S. den Aufsatz S. 205 dieses Bandes.

2) Meine sehr ausführlichen Untersuchungen über diesen Gegenstand und über die Wärmewirkung des Mondes aus Beobachtungen von 116 Jahren werden nächstens in einem besonderen Werkchen erscheinen.

der Wind *nördlich* oder *südlich* werden kann, und eine Ursache, warum er *Ost* und *West* werden *mufs*. Wenn wir die Sache etwas allgemeiner behandeln, werden wir sehen, dafs es nur einen Fall giebt, in welchem der Wind Nord oder Süd bleiben kann, gegen unendlich viele Fälle, wo diefs nicht geschieht.

#### Theoretische Sätze.

Der Wind, welcher einen Winkel  $\varphi$  mit dem ersten Meridian macht, heisse der Wind  $\varphi$ , und  $\varphi$  sey von Osten durch Süden gezählt, so dafs also für den Ostwind  $\varphi=0^\circ$  und für Westwind  $\varphi=180^\circ$ . Es ist zu beweisen, dafs  $\varphi$  immer von  $\varphi=0^\circ+\Delta\varphi$  bis  $\varphi=180^\circ$ , und von  $\varphi=180^\circ+\Delta\varphi$  bis  $\varphi=360^\circ$  zu wachsen strebt, als  $\Delta\varphi<180^\circ$ .

Betrachten wir einen Wind  $\varphi$ , als die Resultante mehrerer Luftströme (wie ich, zur Unterscheidung, die Componenten nennen will), sämmtlich von der gleichen Intensität  $=1$ , was immer erlaubt ist, da man für einen Luftstrom von der Intensität  $b$ , immer  $b$  Luftströme von der Intensität 1 nehmen kann, ohne die Richtung oder Intensität der Resultante zu ändern. So wird:

$$\varphi_i = \frac{\varphi + \varphi' + \varphi'' + \text{etc.}}{m}$$

Dem Gesetz gemäß wird  $\varphi$  in  $\varphi + \Delta\varphi$ ,  $\varphi'$  in  $\varphi' + \Delta\varphi'$  übergehen, und so weiter, also  $\varphi_i$  in

$$\frac{\varphi + \Delta\varphi + \varphi' + \Delta\varphi' + \varphi'' + \Delta\varphi'' + \text{etc.}}{m} = \varphi_i + \frac{\Sigma \Delta\varphi}{m} = \varphi_i + \Delta\varphi_i$$

Wenn nun keine neuen Luftströme hinzukommen, wird  $\varphi_i$  unaufhörlich wachsen, so lange  $\frac{\Sigma \Delta\varphi}{m}$  wächst, d. h. so lange noch eins der Glieder  $\varphi + \Delta\varphi$  wächst, und es unter den  $\varphi$ ,  $\varphi'$ , etc. eins giebt, welches noch nicht  $180^\circ$  oder  $360^\circ$  geworden ist. Auch wenn der Winkel  $\varphi$ , anfangs  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  war, wird er doch zunehmen, da die Winkel der Componenten wachsen. Indem aber diese zunehmen, werden einige von ihnen den Werth  $180^\circ$  oder  $360^\circ$  erreichen, und dann zu wachsen aufhören.  $\Delta\varphi$ ,  $\Delta\varphi'$  etc. werden also successive  $=0$  werden, wenn  $\varphi=180^\circ$  oder

$360^\circ$ ,  $q' = 180^\circ$  oder  $360^\circ$  u. s. w., und nur wenn alle  $\Delta q = 0$  sind, wird auch  $\frac{\Sigma \Delta q}{m}$  und somit  $\Delta q_i = 0$  seyn, der Wind  $q_i$  also eine constante Richtung behalten.

Welche ist aber diese Richtung? Die Richtung der Resultante wird gegeben aus denen der unter sich gleichen Componenten durch die Gleichung:

$$\operatorname{tang} q_i = \frac{\sin q_i}{\cos q_i} = \frac{\Sigma \sin q}{\Sigma \cos q}$$

Es sey  $m = n + s$ , wo  $n$  die Zahl der nördlichen Luftströme, d. h. derjenigen, die in ihrem Namen ein  $N$  führen, bezeichnet und  $s$  ebenso die der südlichen. Dann wird, wenn alle nördlichen Luftströme Ost, und alle südlichen West geworden sind, welcher Fall immer endlich eintreten muß, für die ersteren  $q = 360^\circ$ , für die anderen  $q = 180^\circ$  geworden seyn, immer aber  $\sin q = 0$ , und also auch  $\Sigma \sin q = 0$  und  $\operatorname{tang} q_i = 0$ , der Wind also Ost oder West seyn. Je nach dem Zeichen des Nenners  $\cos q$  wird für die nördlichen Luftströme  $= 1$ , für die südlichen  $= -1$  geworden seyn, und also  $\Sigma \cos q = n - s$  oder  $\operatorname{tang} q_i = \frac{0}{n-s} = \frac{0}{0}$ , wenn  $n = s$  und für diesen Fall  $= \infty$ . Der Wind wird also für den Fall, daß  $n = s$ , aber auch nur für diesen Fall, Süd oder Nord werden; dann ist aber zugleich seine Intensität  $= 0$ .

Dies ist demnach die regelmässige Wirkung der Erdrotation. Allein in der Natur geht es nicht so einfach her; es brechen unaufhörlich neue Luftströme ein, die bisweilen ein Zurückspringen, bisweilen aber auch ein schnelleres Drehen veranlassen können. Es wehe der Wind  $q$  und es breche der gleiche Wind  $q'$  herein, so wird, wie wir sahen, die Richtung des resultirenden Windes  $\frac{q' - q}{2}$  seyn.

Das Zeichen der Drehung wird durch das Zeichen von  $\frac{q' - q}{2}$  bestimmt; die Drehung ist also positiv, im Sinne des Gesetzes, wenn  $q' - q > 0^\circ$  und zugleich  $< 180^\circ$ , also wenn

$\sin(\varphi' - \varphi) > 0$  und umgekehrt. Die absolute Gröfse der Drehung ist der Gröfse  $\varphi' - \varphi$  proportional, so lange  $\varphi' - \varphi$  nicht gröfser als  $180^\circ$ ; man hat also in jedem Falle nur die Differenz zu beachten, welche kleiner als  $180^\circ$ , weil sonst die Resultante nicht zwischen den Richtungen der Componenten liegen würden.

Das Hereinbrechen neuer Luftströme hat lange das Drehungsgesetz verdeckt, bis es Hrn. Prof. Dove gelang, aus theoretischen Deductionen die früheren unbestimmten Anzeigen richtig zu deuten. Die hierdurch entstandenen Sprünge können indess sowohl von den bereits wehenden als von den hereinbrechenden Winden abhängen und deshalb nur äufserst unregelmäfsig auftreten; eben darum scheint mir auch, dafs es keine Regel geben werde, weshalb die positiven Drehungen mehr bei grofsen als bei kleineren Windveränderungen vorkommen sollen. Grofse Windveränderungen halte ich durchaus für zufällig, aber von den kleineren kennen wir die Ursache, und darum habe ich sie vorzüglich beachtet. Zwar habe ich es unternommen auch aufzuzeichnen, wie häufig gröfsere positive und negative Drehungen eintreten, und in welcher Himmelsgegend der Wind am liebsten vor oder rückwärts zu springen scheint, aber es findet sich darin so ungemein viel Unregelmäfsiges, dafs ich die Sache lieber dahin gestellt seyn lasse. Ueberdies, wenn man zu viel aufzeichnen will, zeichnet man häufig schlecht auf, und diesem Umstande schreibe ich es zu, dafs von den Jahren 1743 — 1748 so wenig Brauchbares übrig geblieben ist.

Auch das Aufzeichnen, wie viel Mal ein ganz regelmäfsiger positiver und auch ein ganz regelmäfsiger negativer Umgang (wo Umgang, wie immer in dem Folgenden, eine Drehung von  $360^\circ$  bedeuten möge) stattgefunden habe, scheint überflüssig, wird beinahe ohne Gewicht, weil man nicht bestimmt sagen kann, wann ein Umgang ganz regelmäfsig erfolgt sey. Man wird einen Umgang für unregelmäfsig halten, wenn der Wind um  $\frac{1}{4}\pi$  oder  $\frac{3}{4}\pi$  zurückgesprungen ist; allein man mufs bedenken, dafs die Um-

drehung auch unregelmäßig ist, wenn der Wind mehre Tage lang unausgesetzt aus einer Richtung geweht hat, denn Stehenbleiben ist unmöglich, wenn nicht neu hereinbrechende rückliegende Luftströme ihn gerade so viel zurück-schieben, als er, der Drehung gehorchend, ohne sie vorwärts gegangen seyn würde. Ueberdies sind auch die vollen Umgänge, sowohl die positiven als die negativen, ganz zufällig und treten nur dann ein, wenn ein günstiger Wind in einem Momente hereinbricht, wo der bestehende Wind eine dazu passende Richtung hat. Allerdings müssen die positiven Drehungen zahlreicher seyn als die negativen, da man zu jenen nur einen Wind, zu diesen wenigstens drei Winde gebraucht, indem erstere, nur einmal aus Ost oder West getrieben, die fernere Umdrehung von selbst vollenden, letztere aber wiederholt einen neuen rückliegenden Wind erfordern, damit sie nicht durch Wirkung der Rotation wieder in die positive Richtung hineingerissen werden. Ich glaube nicht, daß vierzigjährige Beobachtungen genügen, um in dieser Beziehung ein numerisches Resultat von einiger Genauigkeit aufzustellen, und überlasse daher diese Frage der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Die Geschwindigkeit der Drehung ist zwar vom Herrn Prof. Dove beachtet, aber vorzugsweise nur auf die Aequatorialregionen angewandt, und auch dort nur allgemein behandelt. Ich wünschte etwas mehr hervorzuheben, welchen Einfluß die geographische Breite, die herrschenden Winde und die Veränderlichkeit derselben an verschiedenen Orten auf diese Geschwindigkeit ausüben, und wollte dies für Holland aus den Beobachtungen ableiten. Betrachten wir diese drei Elemente nach einander:

Es sey  $\psi$  die Breite eines Orts, so wird der Wind, welcher aus der Breite  $\psi'$  zu ihm kommt, durch die Rotation der Erde die relative Geschwindigkeit  $-ar (\cos \psi' - \cos \psi)$  von Ost nach West gewonnen haben, wo  $a$  die Winkelgeschwindigkeit und  $r$  den Radius der Erde bedeutet. Wenn  $\psi' = \psi + d\psi$  oder die Orte nahe unter derselben Breite liegen, wird die Componente nach dem ersten

Meridian zugenommen haben um  $\pm ar \sin \psi d\psi$ , also desto mehr, je größer die Breite ist. Für nördliche Winde ist  $d\psi$  in der nördlichen Hemisphäre positiv, in der südlichen negativ,  $\sin \psi$  ist in beiden Hemisphären positiv zu nehmen. Da am Aequator nördliche Winde nur aus der nördlichen Hemisphäre, und südliche nur aus der südlichen anlangen können, so ist  $d\psi$  für jeden Wind positiv zu nehmen. Dort macht also die Rotation jeden Wind noch östlicher als er bereits war und kann folglich nie eine Umdrehung bewirken. Das Umgekehrte findet an beiden Polen statt, wo  $d\psi$  immer negativ ist; allein man hat zu erwägen, daß an den Polen alle Winde als Süd- oder Nordwinde erscheinen. Man darf indess hieraus noch nicht folgern, daß dort die Winde am stärksten drehen, daß die meisten Umgänge stattfinden, je weiter man sich von dem Aequator entfernt; denn wir haben bis jetzt nur den Einfluß der Breite beachtet, und es giebt der Umstände noch mehr.

Die herrschenden Winde haben auch Einfluß auf die Quantität der Drehung. Es leuchtet unmittelbar ein, daß an Orten, wo ein beständiger Ostwind herrscht, die Neigung zur Drehung Null ist, so lange dieser weht. Der Wind  $\varphi$ , der mit der Intensität  $c$  zu wehen anfängt, hat zur Componente von Süd nach Nord  $c \sin \varphi$  und zur Componente von Ost nach West  $c \cos \varphi$ . Ein Lufttheilchen, das von der Breite  $\psi'$  angekommen ist, hat noch überdies mitgebracht  $-ar (\cos \psi' - \cos \psi)$ ; es wird also seine neue Richtung seyn:

$$\varphi_1 = \text{Arc tang} \frac{c \sin \varphi}{c \cos \varphi - ar (\cos \psi' - \cos \psi)},$$

wo nun  $\sin \varphi$  und  $\cos \psi' - \cos \psi$  das nämliche Zeichen haben. Man kann diese Formel auch schreiben:

$$\varphi_1 = \text{Arc tang} \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi - \frac{ar}{c} (\cos \psi' - \cos \psi)},$$

und sieht nun, daß das Lufttheilchen seine Richtung um so weniger geändert haben wird, als seine Geschwindigkeit größer war, denn um so weniger ist die östliche Componente selbst verändert; es wird aber desto mehr in Rich-

tung verändert seyn, je mehr diese dem Meridiane nahe war, denn je kleiner  $\cos \varphi$ , desto mehr Uebergewicht hat das Glied  $\frac{ar}{c} (\cos \psi' - \cos \psi)$ , das aus der Rotation entstanden ist. Wenn wir ferner in Betracht ziehen, daß die Lufttheilchen in derselben Zeit aus desto entlegneren Breiten kommen, je näher ihre Richtung dem Meridiane liegt, und daß  $\cos \psi' - \cos \psi$  ein Maximum ist für den Süd-, und ein Minimum für den Nordwind, so müssen wir auch zugeben, daß diese Winde darum die größte Neigung zum Drehen haben. Auch wenn die Geschwindigkeit größer ist, kommen sie in derselben Zeit aus einer mehr entfernten Breite  $\psi''$ , und  $\psi'' - \psi$  ist der Geschwindigkeit proportional, aber nicht  $\cos \psi'' - \cos \psi$ ; diese letztere GröÙe wächst langsamer und  $ar (\cos \psi' - \cos \psi)$  ist größer als  $\frac{ar}{c} (\cos \psi'' - \cos \psi)$ , wenn  $\psi'' - \psi = c (\psi' - \psi)$ . Die Veränderung der Componente ist also immer kleiner für große Geschwindigkeiten als für kleine, und bei Stürmen muß sich also der Luftstrom *nicht* so schnell drehen als bei leisen Winden.

Ich habe gezeigt, daß die Intensität und Richtung der an einem Ort der Erdoberfläche herrschenden Winde Einfluß habe auf die Neigung zum Drehen, aber sie bedingen noch nicht nothwendig das Drehen selbst, denn auch die günstigsten Winde, wenn sie lange hintereinander wehen, oder, lieber, wenn sie durch rückliegende Luftströme immer auf's neue zurückgedrängt werden, bringen kein sichtbares Drehen zu Stande. Abgesehen davon, daß am Aequator der Wind Ost ist, so würde bloß darum, weil er immer Ost ist, d. h. immer NO und SO (Winde, welche letztere als aus der südlichen Hemisphäre kommend, auch als rückliegende betrachtet werden müssen), niemals ein Umgang zu Stande kommen können, und dieser ist nur darum am geographischen Aequator möglich, weil der Wärme-Aequator nicht genau und nicht das ganze Jahr hindurch mit ihm zusammenfällt. In den Regionen der Passate hat man keinen Umgang, in denen der Moussons nur einen



im Jahre. Ein wenig nördlich von den Tropenzonen herrschen die Aequatorialströme, die gerade herabgekommen sind, zu sehr über die Polarströme vor, da sie noch zu viel Wasser aufgelöst enthalten, und folglich das Luftvolumen, welches von Süden nach Norden zieht, das den Aequator suchende Luftvolum noch beträchtlich übertrifft, mithin die Südwinde noch zu anhaltend seyn können. Auch in unseren Breiten ist diese die Drehung hemmende Ursache noch mächtig genug; hier ist der Wind, bevor er durch Nord gegangen, noch nicht vor dem durch die häufigen Südwestwinde bewirkten Zurückspringen geschützt, und darum wird das Zurückspringen auf der Westseite des Meridians viel häufiger erfolgen als auf der Ostseite <sup>1)</sup>. Um hierbei nicht länger zu verweilen, will ich nur noch bemerken, daß die für die Drehung günstigsten Orte der Erde wahrscheinlich unter 60°, 70° bis 80° Breite zu suchen sind, daß unter höheren Breiten wohl das  $d \cos \varphi$  noch stärker zunimmt, dieser Vortheil aber durch den Nachtheil der abnehmenden Veränderlichkeit möchte überwogen werden.

#### Beobachtungen.

In Musschenbroek's Manuscripten von 1729 bis 1758 sind drei Mal täglich die Windesrichtungen angegeben, nach acht Himmelsgegenden, welche ich in den weiterhin folgenden Tafeln mit S., SW., W., NW., N., NO., O., SO., S. bezeichnet habe. Aufser diesen Beobachtungen habe ich noch zehnjährige benutzt, welche ich den *Verhandelingen der Hollandsche Maatschappij van Wetenschappen* entnahm.

Ich bin auf folgende Weise verfahren. Wenn der Wind anfangs West war, so setzte ich dieß an den Kopf der Tafel; war er nun bei der folgenden Beobachtung NW. so zog ich einen verticalen Strich in der Spalte zwischen W. und NW.; wurde darauf NO. beobachtet, so zog ich

1) Dieß stimmt nicht ganz mit dem überein, was Prof. Dove in seinen Meteorol. Unters. S. 129 sagt.

zwei solcher Striche, einen in der Spalte zwischen NW. und N., und einen in der Spalte zwischen N. und NO. War nun der Wind N. geworden und also zurückgegangen, so zog ich einen horizontalen Strich in der Spalte zwischen NO. und N., und wenn er bei der nächsten Beobachtung SW. gefunden ward, zog ich noch drei dergleichen, zwischen N. und NW., zwischen NW. und W. und zwischen W. und SW., in jeder Spalte einen. Ein verticaler Strich in einer Spalte bedeutet also, daß der Wind diesen Octanten mit positiver Drehung durchlief, oder daß er, wie ich es in der Folge wohl ausdrücken werde, eine positive Drehung machte; ein horizontaler Strich zeigt dagegen, daß er sich negativ drehte. Wenn ich also am Ende eines Vierteljahres oder irgend einer Epoche die verticalen Striche und eben so die horizontalen zusammenzählte, so mußten deren Summen anzeigen, wie viel Mal der Wind durch diesen Octanten hin- und hergegangen war, und der Unterschied dieser Summen mußte angeben, um wie viel die positiven Drehungen die negativen übertroffen hatten.

Die in den Tafeln in jeder horizontalen Zeile enthaltenen Zahlen sind diese Summen. Die erste bezeichnen die Summe der positiven Drehungen. Die zehnte Spalte giebt die Summe der Unterschiede der verschiedenen Octanten. Jede Zeile enthält das Resultat eines meteorologischen Vierteljahres. Ich habe immer die Veränderungen, welche kleiner als  $180^\circ$  sind, für die wahren genommen, also die von N. nach SO. als eine positive betrachtet und durch drei verticale Striche angedeutet; die von O. nach NW. dagegen als eine negative angesehen, bezeichnet durch drei horizontale Striche an den gehörigen Orten. Wenn der Unterschied der Beobachtungen genau  $= 180^\circ$  war, hatte ein halber Umgang  $=$  vier Drehungen stattgefunden; allein in diesem Fall habe ich gar keine Striche gezogen, weil ich nicht wissen konnte, ob der Wind z. B. vom N. nach S. durch O. oder durch W. gegangen war, ich also entweder vier verticale Striche in den Spalten N. NO. O. SO. oder vier horizontale in den andern Octanten hätte

ziehen müssen. Dafür habe ich aber einen Sprung angedeutet, deren Anzahl in der elften Spalte und in der vierten Tafel in der zwölften Spalte gefunden wird. Nicht alle Jahre folgen unmittelbar aufeinander, damit die Unregelmäßigkeiten, mit denen die Windesrichtungen behaftet sind, besser sichtbar werden. Es war mir indeß nicht allein darum zu thun, die mittlere Zahl der Windesänderungen kennen zu lernen, sondern auch die Gröfse der Anomalien zu zeigen. So z. B. geben die Winter von 1730 bis 1737 ein negatives Resultat, da doch in allen folgenden Jahren die positiven Drehungen bei weitem das Uebergewicht haben über die in den anderen Jahreszeiten.

Zum Verständniß der Zahlen ist weiter nichts zu bemerken. Jede Gruppe von Jahreszeiten ist für sich zusammengezählt, und so auch wieder zu ganzen Jahren vereinigt. Auch sind in der Tafel VI. alle Beobachtungen der Winter und ebenso der Frühlinge, der Sommer und der Herbstes addirt, während die Tafel V. einige nicht auf einander folgende Jahre enthält, da die zwischen liegenden Jahre fehlerhaft geworden wären; für das Jahr 1729 sind die Vierteljahre nicht besonders eingehalten, es ist aber doch dieses Jahr hinzugefügt, so wie auch ein unbekanntes Jahr, von welchen ich wohl die Beobachtungen, aber nicht die Jahreszahl aufgezeichnet habe. Ich gebe Alles, wie ich es gefunden habe.

# Windesdrehungen.

Tafel I. (1730—1737).

Am ersten Januar 1730 war der Wind: W.

	Im Winter.						Anzahl				
	S.	SVV.	VV.	NVV.	N.	NO.	O.	SO.	S.	der Dre- hungen.	der Sprünge.
1730	5-4	4-4	7-9	3-5	7-7	7-6	9-7	9-7	9-7	2	8
1731	3-2	6-6	7-8	8-9	6-7	6-6	2-1	4-3	4-3	0	6
1732	11-10	9-9	10-11	6-8	2-4	2-3	6-5	8-7	8-7	3	2
1733	4-6	7-8	3-3	2-4	2-4	1-3	3-6	3-5	3-5	14	4
1734	10-7	11-8	10-7	7-5	3-2	5-4	6-5	8-6	8-6	16	2
1735	11-10	14-13	11-8	10-7	7-5	4-2	3-3	5-5	5-5	12	4
1736	17-19	8-9	7-7	4-4	2-2	6-7	8-9	8-9	8-9	6	5
1737	8-9	18-20	19-21	15-17	7-9	3-4	2-3	1-2	1-2	12	4
	69-67	77-77	74-74	55-59	36-40	34-35	39-39	46-44	46-44	5	35

## Im Frühlunge.

	S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	der Dre- hungen.	der Sprünge.
1730	9-7	11-8	13-7	9-4	7-2	8-4	6-4	8-4	3	29	3
1731	3-2	3-3	7-6	10-8	11-9	11-8	7-5	5-4	2	12	2
1732	7-6	10-9	6-7	7-7	6-6	8-8	6-5	5-4	7	3	7
1733	2-5	4-7	5-8	5-7	7-10	10-13	1-5	1-5	10	25	10
1734	11-3	16-8	15-8	10-4	11-5	10-4	9-3	8-2	2	54	2
1735	12-13	15-16	11-13	6-8	4-4	8-7	8-6	8-6	6	1	6
1736	9-9	8-8	11-13	9-11	11-11	11-11	9-7	7-5	5	0	5
1737	9-5	11-8	12-9	10-7	13-11	14-12	11-9	7-5	6	21	6
	62-50	78-67	80-71	67-56	70-58	80-67	57-44	49-37	41	93	41

	Im Sommer.										Anzahl	
	S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	der Dre- hungen.	der Sprünge.	
1730	8—	9	15—15	8—	9	6—	6	4—	4	3—	4	
1731	5—	4	8—	7	7—	6	6—	5	4	3	5	
1732	4—	5	9—	10	12—	10	8—	4	2	3	5	
1733	9—	7	12—	11	14—	12	12—	9	5	8	23	
1734	8—	5	11—	8	11—	9	12—	10	8	6—	6	
1735	12—	8	20—	16	13—	11	7—	5	6	5	3	
1736	8—	6	18—	13	17—	18	13—	15	3	2	5	
1737	13—	12	15—	14	21—	20	14—	13	7	9	3	
	67—	56	104—	94	103—	95	79—	76	53—	45	4	
									47—	39	73	
									46—	35	33	
									40—	31		

**Im Herbst.**

1730	3-2	4-3	8-6	4-2	5-3	5-3	3-2	2-1	12
1731	5-4	9-8	12-9	10-6	4-0	5-1	5-4	5-4	19
1732	8-5	4-2	4-3	5-3	3-3	8-2	9-7	7-5	14
1733	7-7	13-11	8-5	8-5	7-3	5-2	4-2	7-5	19
1734	11-9	14-13	7-6	7-6	4-4	9-9	5-4	7-6	7
1735	13-10	9-6	7-3	8-4	6-1	7-2	10-6	8-4	32
1736	12-12	13-14	13-11	11-8	7-5	5-2	7-4	4-4	9
1737	10-12	10-11	8-9	4-5	4-5	10-11	8-9	8-10	-10
69-61	76-68	67-52	57-39	40-23	54-37	51-41	48-39	102	27

### **Zusammen.**

267-234	335-206	324-292	256-225	199-166	215-178	193-159	183-151	263	136
Gesamte Unterschiede.									
33	29	32	33	33	37	34	32	263	136

	S.	SVV.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	Anzahl der Dre- hungen.	Anzahl der Sprünge.
--	----	------	----	-----	----	-----	----	-----	----	-------------------------------	------------------------

## Berichtigung.

	— 4	0	— 3	— 4	— 4	— 8	— 5	— 4	— 32	— 8
	29	29	29	1	29	29	29	28	231	128

Der Wind war am Ende des Jahres 1737: SO.

## Berichtigte Unterschiede.

## Tafel II. (1738—1743).

Der Wind war am ersten Januar 1738: SO.

## Im Winter.

	Im Winter.										Anzahl der Dre- hungen.		Anzahl der Sprünge.	
	S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.					
1738	7—5	7—6	10—10	9—9	7—7	5—4	6—5	6—4	7	3				
1739	11—6	18—14	21—17	13—8	8—6	5—3	4—2	5—3	26	7				
1740	8—5	13—9	15—19	13—8	10—7	13—10	5—3	7—5	27	6				
1741	13—6	17—10	14—6	12—4	12—4	18—10	10—3	12—5	60	2				
1742	12—7	16—9	14—8	13—7	10—5	10—7	9—4	10—5	42	5				
1743	13—8	19—14	17—11	14—8	10—4	7—1	6—1	10—5	44	2				
	64—37	90—62	91—62	74—44	57—33	58—35	40—18	50—27	206	25				

Im Frühlinge.										Anzahl der Dre- hungen.	der Sprünge.
S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.			
1738	11-7	18-15	16-12	13-10	12-8	7-2	6-1	8-3	33	6	
1739	12-11	15-14	13-13	9-9	9-9	6-5	5-4	7-6	5	1	
1740	4-4	9-10	14-13	16-16	7-5	9-6	1-0	2-1	7	6	
1741	9-9	24-23	16-15	16-15	13-11	8-7	2-1	3-2	8	4	
1742	6-7	7-7	14-11	20-18	20-18	11-11	6-9	4-6	1	6	
1743	11-12	15-16	15-16	12-13	9-10	11-11	8-9	5-6	7	5	
	53-50	88-85	88-80	86-81	70-61	52-42	28-24	29-24	47	28	
Im Sommer.											
1738	6-3	21-18	21-20	14-12	8-6	8-7	7-4	5-2	18	2	
1739	11-6	27-23	16-11	13-9	9-7	6-3	5-2	5-2	29	5	
1740	16-19	23-26	13-15	9-9	9-9	4-4	2-4	4-7	13	2	
1741	9-4	17-12	17-14	13-10	11-8	15-12	14-9	9-4	32	4	
1742	13-9	21-17	19-18	14-13	15-15	12-11	12-8	10-6	19	3	
1743	11-7	20-15	21-18	19-16	6-4	7-6	13-10	7-4	24	10	
	66-48	129-111	107-96	82-69	58-49	52-43	53-37	40-25	109	26	
Im Herbst.											
1738	8-6	13-11	6-4	10-8	11-9	7-4	8-5	6-4	18	3	
1739	10-7	9-7	6-3	7-3	6-1	9-4	10-6	9-5	30	2	
1740	14-13	20-20	15-12	10-8	8-6	9-6	9-9	7-6	12	7	
1741	16-14	12-10	9-6	3-1	5-3	8-6	13-12	13-11	16	1	
1742	10-8	13-12	9-8	2-2	5-4	9-8	12-11	11-9	9	5	
1743	17-13	17-12	14-8	16-9	11-4	9-4	11-6	15-11	43	4	
	75-61	84-72	59-41	48-31	46-27	51-32	63-49	61-46	128	22	

S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	Anzahl der Dre- hungen.	der Sprünge.
Zusammen:										
258-195	391-330	345-289	290-225	231-170	213-152	184-128	180-122	490	101	
Gesamte Unterschiede.										
62	61	66	65	61	61	56	58	490		
Berichtigung.										
- 6	- 5	-10	- 9	- 5	- 6	- 1	- 2	- 44	-11	
Berichtigte Unterschiede.										
56	56	56	56	56	55	55	56	446	90	

Der Wind war am 31. December 1743: NO.

### Tafel III.

Der Wind war am ersten Januar 1749: SW.

Im Winter.

	15-12	14-11	8-6	5-3	7-5	14-12	15-12	8-5	20	8
1749	15-12	14-11	8-6	5-3	7-5	14-12	15-12	8-5	20	8
1750	21-17	24-21	10-8	6-3	3-1	6-3	5-1	4-1	24	3
1751	18-15	16-14	12-11	9-9	5-6	6-6	6-5	6-4	8	6
1752	12-6	17-11	16-8	15-7	13-7	12-6	10-5	8-3	50	6
1753	15-13	12-10	7-6	4-4	3-3	9-9	16-14	16-13	10	4
1754	11-7	16-11	16-12	12-8	9-3	12-6	11-5	12-6	41	5
1755	9-7	10-9	8-7	8-6	10-9	11-10	10-8	13-12	11	4
1756	17-14	21-18	18-15	9-5	4-2	7-5	6-4	7-5	21	1
1757	9-8	17-15	13-12	7-6	5-3	7-5	5-3	5-3	13	2
1758	13-10	17-12	15-11	12-8	12-8	10-6	9-3	13-8	37	1
	142-109	164-132	123-96	87-59	71-47	94-68	93-60	92-60	235	40



Im Frühlunge.										Anzahl der Dre- hungen.		der Sprünge.
S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.				
1749	13-12	14-13	10-9	8-7	12-15	11-13	6-8	8-10		5		7
1750	13-10	17-14	15-10	16-11	15-10	15-10	7-3	8-4		34		6
1751	7-10	12-15	14-18	7-11	13-14	9-10	2-3	4-5		18		4
1752	14-9	22-17	11-6	12-7	12-8	16-12	13-9	9-5		36		5
1753	7-10	15-18	13-16	14-17	12-13	8-9	5-6	3-4		16		7
1754	14-14	25-24	22-18	16-13	7-4	7-5	4-4	3-3		13		7
1755	14-14	25-25	24-22	16-14	13-10	11-7	5-3	5-3		15		6
1756	18-17	17-16	16-16	14-16	15-13	11-9	13-10	16-12		11		11
1757	12-7	18-14	14-9	19-14	11-8	6-3	5-1	6-2		34		4
1758	9-5	12-9	16-12	9-6	11-9	13-11	11-10	9-6		22		3
	121-108	178-165	155-136	131-116	121-104	107-89	71-57	71-54		126		60

Im Sommer.										Anzahl der Dre- hungen.		der Sprünge.
S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.				
1749	18-14	26-22	18-14	9-4	5-1	11-8	11-8	10-8		29		10
1750	14-13	17-15	17-15	12-8	7-6	6-6	8-5	6-8		8		7
1751	14-16	23-25	19-15	10-10	6-6	5-5	6-7	6-7		6		3
1752	16-15	27-26	24-21	10-8	7-4	5-3	2-2	5-4		13		5
1753	15-13	21-19	18-17	17-16	5-3	5-3	5-2	7-4		16		5
1754	12-8	19-15	23-19	18-14	8-6	8-6	4-2	5-3		24		4
1755	12-12	17-18	14-15	12-12	3-4	3-4	3-4	4-6		7		4
1756	14-10	17-13	14-9	14-9	18-15	15-12	11-9	8-6		28		9
1757	13-14	20-21	9-10	9-10	13-12	14-13	11-10	8-7		0		6
1758	15-13	22-19	19-15	13-11	12-8	7-3	7-4	10-6		26		4
	143-128	209-193	175-154	124-102	84-65	79-63	68-56	69-59		131		51

Im Herbst.										Anzahl der	
S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.		der	Sprünge.
1749	12-7	16-11	16-11	14-9	9-5	9-4	6-2	10-6	37	6	
1750	9-10	10-11	12-13	13-14	11-14	10-13	5-8	7-10	16	3	
1751	14-13	13-11	13-11	9-8	9-8	8-8	9-10	6-6	6	3	
1752	10-6	20-16	22-18	14-10	13-10	9-5	6-3	6-3	29	5	
1753	12-9	19-17	10-7	10-7	6-4	8-6	5-4	7-6	17	7	
1754	17-16	17-16	9-8	10-7	4-2	7-5	5-4	9-9	11	2	
1755	22-19	23-18	13-8	10-7	7-4	7-5	8-6	10-7	26	2	
1756	9-9	11-10	13-12	9-7	3-2	5-6	7-8	12-13	2	2	
1757	13-14	19-18	8-7	6-5	9-8	6-7	7-9	10-12	2	3	
1758	15-13	7-5	8-8	5-5	6-5	7-6	9-6	12-9	12	3	
	133-116	155-133	124-103	100-79	77-62	76-65	67-60	89-81	122	46	
Zusammen:											
539-461	706-623	577-489	442-356	353-278	356-285	299-233	321-254	614			
Gesamte Unterschiede.											
78	83	88	86	75	71	66	67	614	193		
Berichtigung.											
-12	-16	-21	-20	-9	-5	0	-1	-84	-21		
Berichtigte Unterschiede.											
66	67	67	66	66	66	66	66	530	172		

Der Wind war am 31. December 1758 NW.

Tafel IV.

Der Wind war am ersten Januar 1760 NW.

Im Winter.

	S.	SW.	W.	NW.	N.	NO.	O.	SO.	S.	Anzahl der Drehun- gen.	Red. auf d. näm. Orte des Himm.	Sprünge.
1760	1	3	1	2	3	4	3	2	2	18	2	2
1761	3	5	4	5	3	3	1	1	3	24	4	3
1762	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	5
1763	2	2	2	2	0	0	0	0	0	—	3	7
1764	1	1	0	1	1	—	1	3	2	7	5	8
1765	1	1	1	—	—	—	—	0	0	—	4	3
1766	5	3	3	3	2	1	3	3	4	24	4	7
1767	1	1	1	1	1	2	2	2	2	12	4	2
1768	2	2	2	2	1	1	0	0	2	10	6	1
1769	3	3	3	—	1	0	—	0	2	11	7	5
	17	14	14	13	8	9	7	11	18	97	—	43
Im Frühlunge.												
1760	3	3	3	0	1	1	2	4	3	17	5	3
1761	2	4	4	4	3	2	1	1	1	18	6	5
1762	0	—	—	—	1	0	2	3	1	—	3	6
1763	1	1	1	1	1	3	4	4	4	19	7	9
1764	2	2	2	3	2	3	2	4	3	18	3	10
1765	1	2	2	2	2	1	1	1	1	11	3	3
1766	3	3	3	1	1	3	4	6	5	26	6	11
1767	0	—	—	0	0	0	0	—	0	—	2	3
1768	4	4	4	3	2	2	2	3	4	24	4	9
1769	0	0	0	0	2	0	1	1	2	2	6	9
	16	17	17	12	9	15	19	23	24	135	—	67

	S.	SVV.	WV.	NW.	N.	Im Sommer.		SO.	S.	Anzahl der Drehun- gen.	Red. auf d. näml. Orte des Himm.	Springe.
						NO.	O.					
1760	4	3	3	3	3	3	3	4	4	27	7	3
1761	3	0	0	0	1	1	4	3	3	15	3	5
1762	—	—	—	—	1	1	2	0	—	—	6	4
1763	2	1	0	0	1	1	1	2	1	19	1	2
1764	—	—	—	—	2	1	1	1	1	—	0	7
1765	4	6	7	7	7	7	4	3	3	41	5	9
1766	3	4	4	4	4	4	2	2	3	26	6	5
1767	2	4	3	3	3	2	1	2	2	19	3	2
1768	1	3	5	4	4	2	1	—	0	15	3	7
1769	—	—	—	—	—	1	1	1	1	0	0	2
	15	15	18	21	21	23	20	17	17	146	—	46
Im Herbst.												
1760	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	0	1
1761	4	4	4	4	3	3	3	4	4	29	5	2
1762	2	3	3	3	2	2	0	2	2	21	5	2
1763	3	6	3	2	2	2	0	2	3	21	1	7
1764	0	1	1	1	2	1	0	0	—	4	4	2
1765	—	1	0	1	1	2	—	0	—	0	4	2
1766	2	2	2	2	1	1	2	2	1	14	6	5
1767	—	—	—	—	0	1	2	2	—	—	3	4
1768	1	2	2	2	2	4	3	2	2	18	3	1
1769	5	4	3	4	4	3	4	4	4	31	7	2
	14	23	17	18	18	19	13	16	13	133	—	30



	S.		SW.		W.		NW.		N.		NO.		O.		SO.		S.		Anzahl der Dre- hungen.		der Sprünge.
	18-16	15-14	6-4	5-3	2-0	3-0	0-0	3-1	10-8	6-6	11-9	15	3								
Un- bek. Jahr.	9-9	8-7	4-4	3-3	0-0	0-0	0-0	0-0	6-6	5-5	1	4									
	17-11	21-15	25-19	21-16	13-9	8-4	18-12	16-9	11-7	12-7	40	4									
	17-10	21-16	13-9	7-3	8-4	18-12	16-9	11-7	12-7	44	4										
	14-12	15-14	4-4	3-3	0-0	1-1	9-7	8-6	7	5											
1759	17-12	25-17	20-15	10-6	10-6	5-6	10-6	12-7	37	7											
	13-10	19-16	20-14	14-9	11-7	14-10	9-7	12-9	30	7											
	10-7	16-11	11-7	8-4	10-5	11-8	12-9	10-7	30	6											

## Zusammen:

| 268-195 | 319-256 | 245-190 | 185-135 | 151-97 | 171-120 | 183-125 | 184-129 | 469 | 80+-

## Gesamte Unterschiede.

| 73 | 63 | 55 | 50 | 54 | 51 | 58 | 65 | 469 |

(Schluss im nächsten Heft.)

X. *Ueber die Einwirkung des Wassers auf Chlormetalle; von Heinr. Rose.*

Die wässrigen Auflösungen der meisten von den salzartigen Verbindungen, welche Berzelius Haloïdsalze nennt, und namentlich die der Chlormetalle, theilen in so vieler Hinsicht in dem Grade die Eigenschaften von den wässrigen Auflösungen entsprechender Sauerstoffsalze, daß bekanntlich sehr viele Chemiker annehmen, die Chlormetalle können nicht unzersetzt im Wasser aufgelöst werden, sondern werden durch dasselbe in chlorwasserstoffsäure Oxyde verwandelt. Wenn auch bei den sehr flüchtigen Chlormetallen, oder bei denen, deren entsprechende Oxyde starke Säuren bilden, bei Behandlung mit Wasser eine solche Zersetzung angenommen werden muß, so findet sie gewiß nicht statt, wenn die Chlormetalle basischen Oxyden entsprechen. Berzelius hat sich stets gegen eine solche Wasserzersetzung bei der Auflösung der Chlormetalle ausgesprochen, und ich habe vor einiger Zeit versucht, mehrere Gründe aufzustellen, welche dieselbe höchst unwahrscheinlich machen <sup>1)</sup>.

Durch neuere Versuche habe ich mich überzeugt, daß die wässrigen Auflösungen mehrerer Chlormetalle nicht so vollkommen alle Eigenschaften der wässrigen Auflösungen der ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze theilen, wie man es allgemein annimmt, und wie ich es selbst bisher geglaubt habe. Es gewinnt hierdurch die Ansicht, daß die Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde Basen und nicht Säuren bilden, bei ihrer Auflösung in Wasser nicht in chlorwasserstoffsäure Oxyde verwandelt werden, sondern sich als Chlormetalle in Wasser auflösen, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Zu diesen Chlormetallen gehören besonders einige, deren Metalle man zu der Klasse von Metallen rechnete,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 55, S. 533.

welche man edle nannte. Sie haben oft eine geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als zum Chlor, und ihre Chloride können in der That nicht immer Sauerstoff gegen Chlor austauschen, wenn man sie in Auflösungen mit gewissen Sauerstoffbasen behandelt. Vergleicht man die Auflösung der Chlorverbindungen dieser Metalle mit denen der schwefelsauren und salpetersauren Oxyde, so findet man, daß aus letzteren häufig durch schwache Basen das Oxyd gefällt und abgeschieden werden kann, während diese auf Auflösungen der Chloride nicht zu wirken im Stande sind.

Am deutlichsten zeigen sich diese Eigenschaften bei den Verbindungen des *Quecksilbers*. Das Oxyd dieses Metalls ist eine so schwache Base, daß selbst Wasser es aus seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren fällen kann. Das Wasser tritt in diesen Fällen als Base auf und scheidet die schwächere Base, das Quecksilberoxyd theils als Oxyd, theils als basisches Salz aus. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird bekanntlich durch Wasser in ein gelbes basisches Salz, den Mineralturpeth verwandelt, aber aus dem salpetersaurem Quecksilberoxyd scheidet heißes und zu erneuten Malen angewandtes Wasser so vollkommen reines Quecksilberoxyd aus, daß ich in demselben keine Spur von Salpetersäure zu entdecken im Stande war, eine That- sache, die freilich mit den Aussagen von Kane nicht übereinstimmt, der dem salpetersauren Quecksilberoxyde durch mehrstündiges Kochen mit Wasser nicht alle Salpetersäure entziehen konnte.

Dahingegen wird das Quecksilberchlorid durch Wasser, und wenn dasselbe in jeglicher Quantität angewandt wird, bekanntlich nicht im mindesten zerlegt, auch nicht bei erhöhter Temperatur. Während daher die Sauerstoffsalze des Quecksilbers sich analog denen des Wismuths und Antimons verhalten, und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zerlegt werden, zeigen die Chloride jener Metalle den bemerkenswerthen Unterschied, daß nur die Chloride des Wismuths und des Antimons, nicht aber das



Chlorid des Quecksilbers eine Zersetzung durch Wasser erleiden. Ich habe aber schon vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, daß Chlorwismuth und Chlorantimon zu den Chloriden gehören, die durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Oxyde verwandelt werden. Erst nachdem dieß geschehen, sondert eine zweite Menge von Wasser aus dem chlorwasserstoffsäuren Oxyde letzteres als basisches Salz ab <sup>1)</sup>.

So wie sich das Wasser verschieden gegen die Sauerstoffsalze des Quecksilbers und gegen das Chlorid desselben verhält, so zeigen andere schwache Basen gegen beide ein ähnliches verschiedenes Verhalten, während in dem Verhalten starker Basen gegen beide kein Unterschied bemerkt werden kann. Denn die Auflösung von Kalihydrat bringt in der Auflösung sowohl des Chlorids, als auch des salpetersauren und des schwefelsauren Oxyds, nachdem in letztern durch Salpetersäure und durch Schwefelsäure die Ausscheidung des Oxyds und des basischen Salzes verhindert worden ist, citronengelbe Fällungen von reinem Quecksilberoxyd hervor, und Auflösungen von kohlen-saurem Kali und Natron erzeugen in allen rothbraune Niederschläge von basischen Salzen. Aber die Auflösungen von Bicarbonat von Kali und Natron verhalten sich dagegen ganz anders. Sie erzeugen in den salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen sogleich, wenn sie in Uebermaafs hinzugesetzt werden, ähnliche rothbraune Fällungen, wie die Auflösungen des einfach kohlen-sauren Kalis und Natrons, aber in der Auflösung des Quecksilberchlorids zeigt sich kein Niederschlag, wenn die Auflösungen der Bicarbonate frisch bereitet worden sind, und dieselben ganz frei von jeder Beimengung einer Spur von Carbonat sind. Es bildet sich nur eine schwache weißliche Trübung; dieselbe ist aber sehr unbedeutend. Durch Stehen erzeugt sich in dem Maafse, als die Auflösung der Bicarbonate sich zersetzt, und etwas Kohlensäure entweichen läßt, eine größere oder geringere Menge eines rothbraunen

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 55, S 551.

Niederschlag von einem basischen Salze. Schnell geschieht dies natürlich durch's Kochen, wodurch unter Kohlensäureentwicklung eine große Menge eines schmutzig rothbraunen Niederschlags bewirkt wird. Ist die Auflösung des Bicarbonats schon vor längerer Zeit bereitet worden, so giebt sie ebenfalls einen rothbraunen Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung. — Die Quecksilberchloridauflösung giebt daher ein vortreffliches Mittel ab, um kleine Spuren vom Carbonat in dem käuflichen Bicarbonat des Kalis und Natrons zu entdecken. Sehr häufig geben die frisch bereiteten Auflösungen derselben braunrothe Fällungen, wenn auch oft nur in geringer Menge, in einer Quecksilberchloridauflösung. Besonders ist dies der Fall bei dem pulverförmigen Natronbicarbonat, welches aus England bezogen wird, und das nicht unbedeutende Mengen von Carbonat enthält.

Ähnlich den Bicarbonaten des Kalis und Natrons verhalten sich kohlen saure Baryterde und Kalkerde. Beide fallen aus der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung sogleich in der Kälte rothbraune Niederschläge von ähnlicher Beschaffenheit, wie sie in derselben Auflösung durch die feuerbeständigen kohlen sauren Alkalien hervorgebracht werden; in der schwefelsauren Quecksilberoxydauflösung, die eine große Menge von Schwefelsäure enthalten muß, damit sie bei der Verdünnung mit Wasser kein basisches Salz fallen läßt, entsteht neben der bedeutenden Menge von schwefelsaurer Baryt- und Kalkerde eine gelbe Fällung von Mineralturpeth. Diese wird durch längeres Stehen, schneller durch Erhitzen braunroth; leichter wenn kohlen saure Baryterde, langsamer und schwieriger wenn kohlen saure Kalkerde angewandt worden ist. — In einer Quecksilberchloridauflösung hingegen fallen kohlen saure Baryt- und Kalkerde keinen rothbraunen Niederschlag. In der Kälte wird keine Veränderung bewirkt, und beim Kochen bildet sich nur an den Rändern des Gefäßes, wo eine höhere Temperatur statt findet, eine sehr unbedeutende röthlichbraune Färbung.

Daß das Quecksilber mit dem Chlor im Quecksilberchlorid inniger verbunden ist, als dieses Metall mit Sauerstoff und Säuren in dem salpetersauren und schwefelsauren Oxyde geht besonders aus dem Verhalten der Auflösungen dieser Salze gegen schwefelsaures Eisenoxydul hervor. Eine Quecksilberchloridauflösung wird durch eine Auflösung dieses Salzes nicht verändert; es wird kein metallisches Quecksilber ausgeschieden, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen. Durch langes Kochen beim Zutritt der Luft sondert sich endlich ein Eisenoxydhaltiger Niederschlag ab, wie aus reiner Eisenvitriolauflösung. Aber aus einer salpetersauren- und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösung wird schon in der Kälte durch Eisenvitriol alles Quecksilber ausgeschieden, so daß nichts von demselben aufgelöst bleibt. Die Quecksilberchloridauflösung enthält daher wohl kein chlorwasserstoffsäures Oxyd, welches letztere durch Eisenvitriol reducirt werden würde.

Die größere Verwandtschaft des Quecksilbers zum Chlor als zum Sauerstoff ergibt sich endlich auch aus dem Umstande, daß selbst die stärksten Sauerstoffsäuren, wie Salpetersäure und sogar Schwefelsäure im concentrirten Zustande weder in der Kälte, noch auch durch langes Kochen das Quecksilberchlorid zersetzen, und dasselbe in ein Sauerstoffsalz verwandeln können.

Die Quecksilberoxydulsalze können mit dem Quecksilberchlorür, wegen der Unlöslichkeit des letzteren, nicht auf ähnliche Weise verglichen werden, wie die Quecksilberoxydsalze mit dem Quecksilberchlorid. Aber daß auch im Chlorür das Quecksilber fester mit dem Chlor verbunden ist, als in den Salzen das Metall mit Sauerstoff und Säuren, geht daraus hervor, daß Eisenvitriol das frisch gefällte, feuchte Quecksilberchlorür nicht zu zersetzen im Stande ist; es wird weder in der Kälte noch durch's Erhitzen Quecksilber abgeschieden, während aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung sogleich das Quecksilber metallisch durch eine Eisenvitriolauflösung gefällt wird. — Eine Auflösung von Eisenchlorür bringt daher in einer Auflösung des

salpetersauren Quecksilberoxyduls nur eine Fällung von Quecksilberchlorür hervor, die durch kein Uebermaafs des Eisenchlorürs zersetzt wird.

Das Quecksilberchlorür wird ferner durch kohlensaure Baryt- und Kalkerde auf nassem Wege, selbst durch's Erhitzen nicht zersetzt, so wie auch nicht durch die Bicarbonate der feuerbeständigen Alkalien, während diese Reagentien die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung leicht zerlegen.

Bei dem Chloride und den Sauerstoffsalzen des *Silbers* findet etwas Aehnliches statt. Chlorsilber, frisch gefällt und feucht, wird durch Eisenvitriol nicht zerlegt, während bekanntlich der ganze Silbergehalt aus der Auflösung des salpetersauren Oxyds durch jenes Salz gefällt werden kann. Wird eine salpetersaure Silberoxydauflösung mit einer Auflösung von Eisenchlorür vermischt, so scheidet sich nur Chlorsilber, nicht metallisches Silber aus.

Auch Auflösungen von kohlensauren Alkalien zerlegen das frisch gefällte Chlorsilber nicht in der Kälte, und nur höchst unbedeutend beim Erhitzen. Nur eine Auflösung von Kalihydrat kann erst, besonders beim Erhitzen, eine Zersetzung des Chlorsilbers bewirken. — Bekanntlich wird eine salpetersaure Silberoxydauflösung vollständig durch kohlensaure Alkalien zerlegt, während freilich, da das Silberoxyd zu den stärksten Basen gehört, kohlensaure Baryterde dieselbe, selbst nicht beim Erhitzen verändern kann.

Das *Palladium* zeigt ein ähnliches Verhalten. In der Auflösung des Palladiumchlorürs bewirkt Eisenvitriol keine Ausscheidung von metallischem Palladium, wohl aber in der Auflösung des salpetersauren Palladiumoxyduls. Das Metall wird im letztern Falle freilich nicht sogleich, aber nach einiger Zeit als eine glänzende metallische Haut, welche die Wände des Gefäßes und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt, gefällt. — Kohlensaure Baryterde fällt aus einer Auflösung von Palladiumchlorür kein Palladiumoxydul, wohl aber aus der salpetersauren Oxydulauflösung, und zwar schon in der Kälte.

Auch beim *Platin* zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Kohlensaure Baryterde fällt aus der Auflösung des Platinchlorids kein Platinoxyd weder in der Kälte noch durch's Erhitzen. In den Auflösungen des schwefelsauren und des salpetersauren Platinoxyds wird durch kohlensaure Baryterde zwar in der Kälte kein Platinoxyd gefällt, wohl aber durch's längere Kochen, und das Platinoxyd wird dadurch vollkommen abgeschieden. — Das schwefelsaure Platinoxyd wurde zu diesen Versuchen nach Berzelius Vorschrift durch Behandlung des Platinchlorids mit Schwefelsäure, und Abdampfung bis zur Trockniss erhalten. Das salpetersaure Platinoxyd stellte ich aus der Auflösung des schwefelsauren Salzes dar, indem ich dieselbe mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zersetzte.

Eisenvitriolauflösung bringt in der Platinchloridauflösung keine Veränderung hervor, auch selbst nicht nach langer Zeit. Dasselbe ist auch der Fall bei der schwefelsauren und salpetersauren Platinoxydauflösung; jedoch habe ich in dieser bisweilen, aber nur durch sehr langes Stehen vermittelt einer Eisenvitriolauflösung eine Reduction und zwar eine vollständige des Platins bewirken können. Das Metall schied sich in diesen Fällen als eine metallische Haut ab, welche die Wände des Gefäßes bekleidete, und als feine Schuppen erhalten werden konnte.

Durch *Chenevix's* Versuche ist das merkwürdige Verhalten einer Platinchloridauflösung, wenn sie mit einer Quecksilberoxydauflösung gemischt worden ist, gegen Eisenvitriol bekannt. Es ist in der That eine sonderbare Erscheinung, daß eine Quecksilberchlorid- und eine Platinchloridauflösung, jede für sich, nicht durch Eisenvitriol verändert werden, wohl aber gemischt. Die Reduction der Metalle erfolgt selten schnell, sondern erst nach längerer Zeit; nur wenn das Platinchlorid etwas Chlorür enthält, erhält man schnell einen Niederschlag. Aber in den meisten Fällen erfolgt die Reduction erst nach längerer Zeit, und geschieht auf ähnliche Weise, wie das Palladium aus seiner salpetersauren Oxydauflösung durch Eisenvitriol aus-

geschieden wird. Die Wände der Gefäße bekleiden sich mit einer metallischen Haut, und die Erzeugung derselben wird nicht beschleunigt, wenn die Flüssigkeiten erhitzt, oder dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Auch wenn statt der Platinchloridauflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd angewandt wird, ist der Erfolg derselbe; aber auch in diesem Falle erfolgt die Reduction erst nach längerer Zeit. — Eine salpetersaure Quecksilberoxydauflösung mit Platinchlorid vermischt, wird auch durch Eisenvitriol reducirt; die Reduction scheint sogar in diesem Falle etwas schneller statt zu finden. Wendet man statt derselben eine salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung an, so erhält man sogleich einen braunen Niederschlag, der später schwarz wird.

Dieses sonderbare Verhalten des Eisenvitriols zu einer Auflösung von Platinchlorid, zu welcher Quecksilberchlorid hinzugefügt worden ist, gegen welche Mischung derselbe sich ganz anders verhält, wie gegen beide Auflösungen im ungemischten Zustande, ist wohl die erste Veranlassung gewesen zu einem der merkwürdigsten Irrthümer, der im Anfange dieses Jahrhunderts das chemische Publicum im hohen Grade interessirte. Ich meine den hinsichtlich der Zusammensetzbarkeit des Palladiums.

Chenevix hatte gefunden, daß aus einer salpetersauren Palladiumoxydulauflösung das Metall durch Eisenvitriol sich reducire, und zwar unter ganz ähnlichen Erscheinungen, wie dies in einer gemischten Platin- und Quecksilberchloridauflösung geschieht. Er schrieb die ähnlichen Veränderungen einer Ursache zu. Das durch Eisenvitriol aus der gemischten Chloridauflösung reducirte Metall zeigte in einigen seltenen Fällen nach dem heftigen Glühen eine entfernte Aehnlichkeit hinsichtlich der Schmelzbarkeit und des specifischen Gewichts mit dem Palladium, und er glaubte sich daher berechtigt, dasselbe aus Quecksilber und Platin zusammengesetzt anzunehmen; aber er selbst giebt zu, daß unter tausend Versuchen nur vier mit einem glücklichen Erfolge gekrönt waren. Er hatte bei diesen Schmelzungen,

die gewöhnlich in Kohlentiegeln angestellt wurden, sich bisweilen eines Zusatzes von Borax bedient, den er bei diesen Versuchen für ganz indifferent hielt. Es hatte sich hierbei, wie C. Descotils gezeigt hat, Borplatin gebildet, das einige entfernte Aehnlichkeit mit dem Palladium haben könnte.

## XI. Notizen.

1. **Feuersbrünste durch Meteore.** — Den Berichten mehrer Augenzeugen zufolge, deren Aussagen Hr. Giroux in den *Compt. rend. T. XXII. p. 342 u. 427* zusammengestellt hat, ist am 16. Januar d. J. zu La Chaux, bei Chalons-sur-Saône, ein mit Stroh gedeckter Holzschoppen (*bâtiment d'hébergeage*) durch ein Meteor in Brand gesetzt worden. Dasselbe erschien in Gestalt einer blendend leuchtenden Feuerkugel, welche, in Richtung von Norden nach Süden, von dem nur mit leichten Dünsten bezogenen, im Ganzen aber heiteren Himmel, wie eine Sternschnuppe herunterschoss und einen langen stillstehenden Lichtstreif hinter sich liefs. Ein Augenzeuge will diesen Lichtstreif noch nach zwei Stunden gesehen haben; ein anderer vergleicht ihn mit einem Kometenschweif und giebt ihm eine Länge von 10 bis 12 Grad, bei einer Höhe von 60 bis 70 Grad über dem Horizont; noch ein anderer, der Arzt Curé, läugnet das Daseyn dieses Lichtstreifens ganz und meint, was man dafür genommen, sey nur der Widerschein der Feuersbrunst in den Nebeln gewesen, was indess Hr. Giroux bestreitet. Einer spricht von einer Detonation, ein Anderer aber, den Hr. G. für sehr glaubwürdig hält, behauptet, dafs weder eine Detonation gehört, noch ein Schwefelgeruch verspürt worden sey.

In einer der folgenden Nummern der *Compt. rend.* (p. 739 desselben Bandes) berichtet Hr. Petit, dafs am 22. März, d. h. 3 Uhr Nachmittags, ein ähnliches Ereigniß in der Gemeinde Saint-Paul, unfern Bagnères de Luchon, stattgefunden habe. Nach dem Journal von St. Gaudens soll das Meteor die Gestalt einer Lichtgarbe gehabt haben, die mit

grofser Schnelligkeit und einem ziemlich intensiven Geräusch auf das durch dasselbe angezündete Gebäude herabfiel.

2. *Ueber den Geruch bei Blitzschlägen.* — In der Nacht vom 4. auf den 5. Mai d. J. wurde auf dem Wege von Wörth nach Reichshofen ein Birnbaum von einem Blitzstrahl getroffen. Hr. Boussingault beschreibt die Wirkungen desselben in einem Briefe an Hrn. Arago (*Compt. rend. T. XXIII. p. 919*) und setzt dann hinzu:

Dieser Blitzschlag hatte nichts Ungewöhnliches und ich würde Anstand genommen haben von ihm zu reden, wenn nicht folgender Umstand dabei gewesen wäre. Das Feuer wurde um 4 Uhr Morgens von einem Manne entdeckt, der dem Eigner des Baumes die Neuigkeit mit der Versicherung überbrachte, dafs der Baum einen unerträglichen Schwefelgeruch aushauche. Alle, welche den Baum, nachdem er zu brennen aufgehört hatte, besuchten, stimmten darin überein, einen Schwefelgeruch zu erkennen. Die Person, welche mich begleitete, theilte und theilt noch diese Meinung; desungeachtet kann ich versichern, dafs der sehr durchdringende Geruch, den die verkohlten Theile des Birnbaums, als ich ihn untersuchte, aushauchten, keineswegs schweflig war. Der Geruch erinnerte genau an den, welchen man in Fabriken verspürt, wo Essig durch Destillation von Holz bereitet wird; es war diess gar nicht zu verkennen.

Ich habe, wie Sie wissen, oft mit dem Blitz zu schaffen gehabt. Ein Neger wurde an meiner Seite getödtet; das Haus, welches ich in Zupia bewohnte, wurde bei einem Gewitter eingeseichert; sieben Male sahe ich es in meiner Nähe in Bäumen einschlagen; in Europa schlug der Blitz in mein Zimmer. Ist es nicht erstaunlich, dafs ich, so oft unter den günstigsten Umständen zum Beobachten, niemals den Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen konnte? Ich glaube, man ist zu allgemein geneigt alle durchdringenden widerlichen Gerüche, die sich nothwendig jedesmal entwickeln müssen, wenn ein organischer Körper der bei dem Durchgang der Elektricität erzeugten intensiven Hitze ausgesetzt wird, für schweflige Dünste zu halten.